Über das Diphenylredukton und seine Derivate

von

Ernst Moritz Müller

aus Nürnberg

1962 M 25

ÜBER DAS DIPHENYLREDUKTON UND SEINE DERIVATE

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ernst Moritz Müller
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 16.5.1962.
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Dezember 1959 bis 31. Oktober 1961 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. HESSE

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse und für seine wertvollen Hinweise sehr herzlich danken.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0055

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zusammenfassung	1
Theoretischer und allgemeiner Teil	
A) Bisherige Versuche zur Darstellung des Diphenylreduktons sowie der beiden isomeren 1,3-Diphenyldiketopropanole	3
B) Papierchromatographie	8
C) Versuche zur Darstellung des Diphenylreduktons	8
1) Aus Dibenzoylcarbinol durch Auflösung in conc. H_2SO_4 und nachfolgender Ausfällung durch Eis	9
2) Aus der eingefrorenen Schmelze des Dibenzoylcarbinols	11
3) Durch Reduktion des Diphenyltriketonhydrats mit KBH_4	11
4) Durch Umlagerung des Dibenzoylcarbinols mit HCl Gas	13
D) Darstellung von Diaethern des Diphenylreduktons	13
1) Versuch der Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers aus Dibenzoylcarbinol mit Diazomethan	14
2) Versuch der Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers aus dem 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) mit Diazomethan	16
3) Darstellung des Dimethylaethers aus dem 1,3-Diphenylreduktondiacetat mittels Dimethylsulfat und Alkali	17
4) Isomerisierungsversuche des Dimethylaethers	21
5) Versuch der Darstellung des Diaethylaethers aus dem Diacetat mittels Diaethylsulfat und Alkali	22
E) Eigenschaften des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers	23
F) Eigenschaften und Umlagerungsreaktionen des Diphenylreduktons und seiner beiden isomeren Alkohole	25
1) Dibenzoylcarbinol und Diphenylreduktion	25
2) 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1)	29
G) Bisher bekannte kernsubstituierte Diphenylreduktone bzw. Dibenzoylcarbinole	33
H) Darstellung und Eigenschaften des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols	34
1) Darstellung	34
2) Eigenschaften	35
Titrationen	37
UV-Spektren	37

Seite

I) Das o-Methoxyphenyl-mesityltriketon 40

K) Über das Chinoxalinderivat aus dem o-Methoxyphenyl-mesityltriketon mit o-Phenylendiamin 42

L) Versuche zur Darstellung des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykoldimethylaethers 44

1) aus dem 1(o-Methoxyphenyl)-3-mesityl-2,3-diketopropanolacetat(1) 44

2) aus dem α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykoldiacetat 45

M) IR-Spektren 46

1) Benzalacetophenon 47

2) 1,3-Diphenylreduktondiacetat 48

3)4) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether 49

5) 1-(o-Methoxyphenyl)-1-brom-3-mesitylpropandion(2,3) 50

6) α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylaethylen 51

7) Enol des o-Methoxybenzyl-mesitylglyoxals 52

8) o-Methoxyphenyl-mesityltriketon 53

9) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-chinoxalin 54

10) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalin 55

11) Disilbersalz des Diphenylreduktons 55

Experimenteller Teil

A) Dibenzoylcarbinol 59

B) 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) 59

C_1) 1,3-Diphenylreduktondiacetat 60

C_2) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether 61

D) α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol 62

E) o-Methoxyphenyl-mesityltriketon 64

F) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenylchinoxalin 64

G) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalin 65

H) Dehydrierung des 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalins 65

I) Auflösung des Dibenzoylcarbinols in conc. H_2SO_4 und nachfolgende Ausfällung durch Eis 66

K) Titrationen der eingefrorenen Schmelze des Dibenzoylcarbinols 67

L) Reduktion von 1,3-Diphenyltriketonhydrat mit KBH_4 67

M) Titration des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols 69

N) Versuch der Darstellung des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykoldimethylaethers 69

O) IR-Spektren und Papierchromatogramme 70

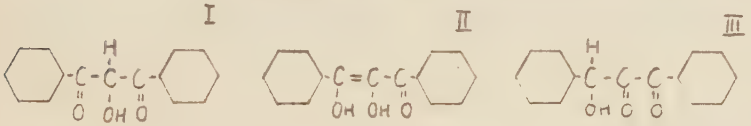
P) UV-Spektren
Berechnung der log ε-Werte mit dem Rechenschieber 71

Zusammenfassung.

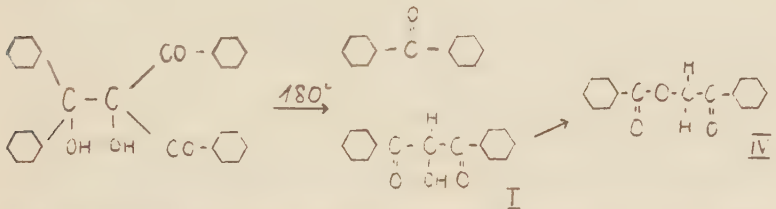
In dieser Arbeit wurde versucht, das Diphenylredukton rein darzustellen. Das gelang nicht, da sich das Redukton in Lösung wieder in das isomere Dibenzoylcarbinol umlagert. Die Umlagerung wurde in saurer Lösung reaktionskinetisch verfolgt und als monomolekulare Reaktion erkannt.
Das isomere 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) konnte bereits früher als Polymerisat dargestellt werden. Hierbei wurde das zugrunde liegende Monomere in der Lösung wie in der Schmelze nachgewiesen. Im Festzustand scheint die Verbindung nur als Polymeres zu existieren. Die Umlagerung in das Diphenylreduktion bzw. Dibenzoylcarbinol, ein Ziel dieser Arbeit, wurde mit Säuren nicht beobachtet. Mit $NaHCO_3$ ging die Verbindung, genau wie das Dibenzoylcarbinol, in den isomeren Phenacylester der Benzoesäure über. Als Zwischenstufe der Reaktion postulierten wir deshalb das gleiche Endiolatanion.
Es gelang eine Darstellung des Diphenylreduktondimethylaethers aus dem Diphenylreduktondiacetat mit Dimethylsulfat und Alkali.
Das von Barnes beschriebene α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol ist erneut dargestellt worden und konnte zu 100 % im bikarbonatalkalischen Medium mit Jod als Reduktonat titriert werden. Als Oxydationsprodukt wurde das bisher unbekannte o-Methoxyphenyl-mesityltriketon gefunden. Die Struktur seines Chinoxalinderivates ist aufgeklärt worden. Außerdem wird am Schluß der Arbeit eine einfache Rechenschiebermethode zur Berechnung der log ε-Werte in der UV-Spektrographie angegeben.

THEORETISCHER UND ALLGEMEINER TEIL.

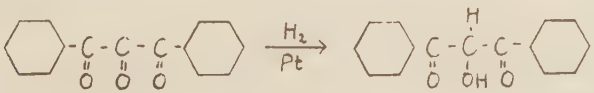
A) Bisherige Versuche zur Darstellung des Diphenylreduktons sowie der beiden isomeren 1,3-Diphenyldiketopropanole.



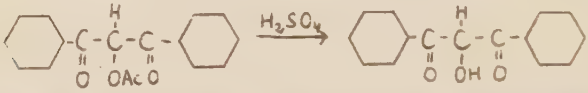
Von diesen drei isomeren Verbindungen wurde das Dibenzoylcarbinol (I) zuerst dargestellt. Eine erste Beschreibung stammt aus dem Jahre 1932 von Salkind und Teterin[1]. Sie hatten durch thermische Spaltung von 1,1-Diphenyl-2,2-dibenzoylaethylenglykol ein Produkt erhalten, das sie Dibenzoylcarbinol nannten:



Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 119°. Wahrscheinlich handelte es sich aber bei diesem Stoff um das isomere Phenacylbenzoat (IV), in das sich das Dibenzoylcarbinol in der Hitze umlagert. Die Begründung ist durch den Vergleich der Schmelzpunkte gegeben: Phenacylbenzoat Smp. 120°, Dibenzoylcarbinol Smp. 110-111°. Auch entwickelte das Produkt mit Zerewitinoff-Reagenz nur ein Mol und nicht, wie das Dibenzoylcarbinol, zwei Mole Methan.
So stammt wohl die erste Darstellung des Dibenzoylcarbinols von Bigelow, Rule und Black.[2] Sie hydrierten Diphenyltriketon unter Verwendung eines PtO_2-Katalysators nach R. Adams bei Raumtemperatur und 2-5 Atm. Druck und erhielten so das Carbinol in 48 %iger Ausbeute.

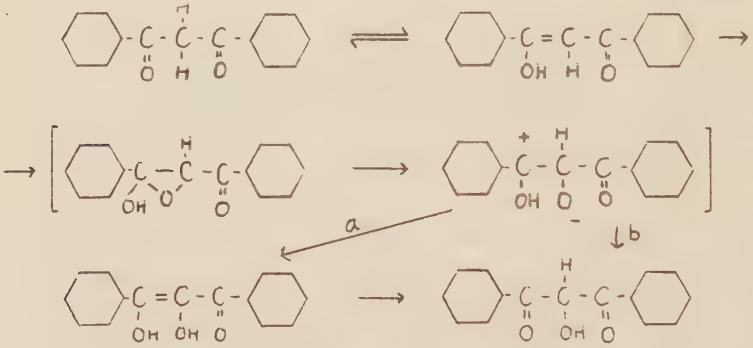


Blatt und Hawkins[3] verseiften das Acetat des Dibenzoylcarbinols (V)[4] mit Schwefelsäure in der Kälte, wobei das Carbinol in 25 %iger Ausbeute entstand. In jener Arbeit wurde bereits gezeigt, daß durch Vakuumdestillation das Carbinol in das isomere Phenacylbenzoat (IV) übergeht.



V I

Karrer und Mitarbeiter[5] konnten das Dibenzoylcarbinol aus dem Dibenzoylmethan durch Oxydation mit Benzopersäure erhalten. Die Ausbeute betrug jedoch nur 5 %. Die Reaktion verläuft nach Karrer über ein inneres Halbacetal:



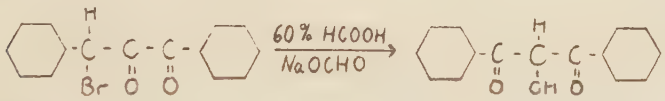
Ob dabei der Weg a oder b eingehalten wird, konnte nicht entschieden werden.

Eine andere Darstellungsmethode wurde von v. Euler und Mitarbeitern[6] angegeben. Das Dibenzoylcarbinol wurde dabei "in guter Ausbeute aus dem Carbinolacetat durch Einwirkung von HCl in der Wärme" erhalten. Genaue Angaben über Verfahren und Ausbeute fehlen.

Eine ähnliche Methode ging durch Böhme und Schneider[7] in die Literatur ein. Hierbei wurde das Acetat des Dibenzoylcarbinols (V) 24h mit 0,5 n aethanolischer Salzsäure bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 40 %.

Da die bisherigen Arbeiten entweder einen zu großen experimentellen Aufwand erforderten oder nur geringe Ausbeuten er-

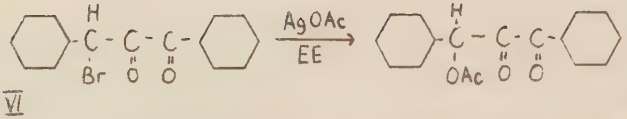
brachten, ging Ciganek[8] daran, ein neues Verfahren auszuarbeiten. Er setzte dazu 1,3-Diphenyl-1-brompropandion(2,3) (VI) mit 60 %iger Ameisensäure und drei Äquivalenten Natriumformiat in der Wärme um. Als Endprodukt erhielt er einen Stoff vom Schmelzpunkt 120° in einer Ausbeute von 68 % d. Th.:



VI I

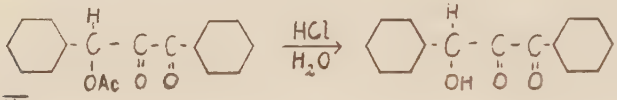
Die bisher berichteten niedrigen Schmelzpunkte (110-111°) erklärte der Autor damit, daß in diesen Produkten geringe Mengen von Diphenylredukton oder, was wahrscheinlicher ist, von Phenacylbenzoat vorhanden waren, in das sich das Diphenylredukton in der Hitze und in methanolischer Lösung umlagert. Ciganek erhielt sein Dibenzoylcarbinol aus Aceton bei -20°, während er in Proben aus Methanol, Benzol oder Petroläther stets geringe Mengen Phenacylbenzoat papierchromatographisch nachweisen konnte.
Diese Versuche wurden von uns wiederholt[9]. Obwohl wir sehr viel Mühe darauf verwandten, konnten sie nicht reproduziert werden. Im Dibenzoylcarbinol vom Schmelzpunkt 111° konnte papierchromatographisch kein Ester nachgewiesen werden, auch wenn es in stärksten Konzentrationen aufgetragen wurde. Die Umkristallisation lieferte selbst nach vierfacher Wiederholung Produkte mit konstantem Schmelzpunkt (111°).

Vom 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) (III) sind in der Literatur bisher nur 2 Derivate beschrieben worden. Reichel und Döring[10] bekamen beim Erhitzen von 1,3-Diphenyl-3-ketopropandiol(1,2) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bzw. mit 4-Nitrophenylhydrazin in Alkohol die entsprechenden Bishydrazone des 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanols(1).
Ciganek[8] konnte das 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1)-acetat (VII) in 48 %iger Ausbeute aus dem 1,3-Diphenyl-1-brompropandion (2,3) (VI) mit Silberacetat in Eisessig darstellen:



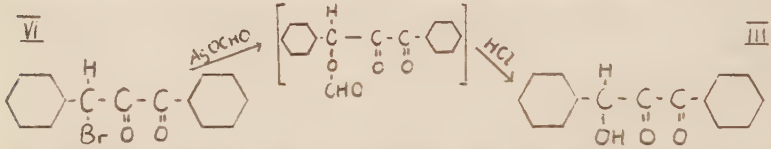
VI VII

Uns war es daraufhin möglich, sowohl aus dem 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1)acetat (VII) mit 0,5 n aethanolischer Salzsäure



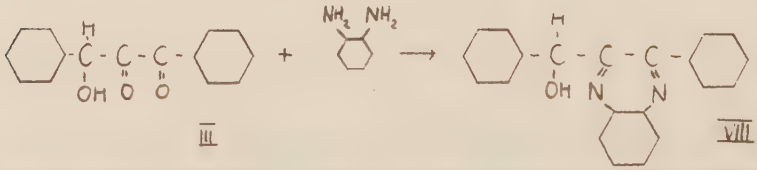
VII III

als auch aus der Bromverbindung (VI) mit Silberformiat und nachfolger Verseifung mit 0,1 n aethanolischer HCl das 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) (III) zu erhalten.[9]



VI III

Das Produkt konnte im Festzustand nur als farbloses Polymeres gefaßt werden, während in methanolischer Lösung wie in der Schmelze das zugrunde liegende Monomere nachgewiesen wurde. So konnte mit o-Phenylendiamin das Chinoxalinderivat (VIII) erhalten werden.



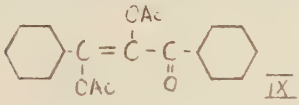
III VIII

Eine Darstellungsmöglichkeit für das reine Diphenylreduktion (II) ist bisher nicht bekannt.

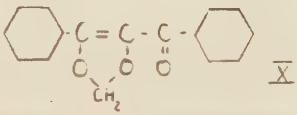
Blatt und Hawkins[3] beobachteten bei ihrer Darstellungsmethode des Dibenzoylcarbinols (Auflösen des Acetats in conc. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Eis) zunächst ein gelbes Produkt, das sie jedoch ohne nähere Untersuchungen weiterverarbeiteten.

Barnes und Tulane[11] versuchten das Diacetat des Diphenylreduk-

tons (IX) nach der gleichen Methode mit konz. H_2SO_4 zum Reduktion zu verseifen; sie erhielten dabei eine schnell ölig werdende gelbe Masse, die Reduktonreaktionen gab und sich an der Luft zum Diphenyltriketon autoxydierte. Quantitative Untersuchungen wurden nicht vorgenommen.



IX



X

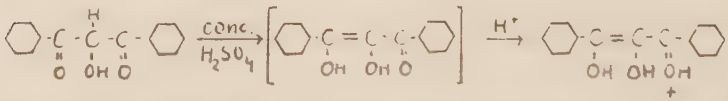
Schönberg und Mitarbeiter[12] verseiften das α,ß-Methylendioxy-ß-benzoyl-α-phenylaethylen (X) mit Salzsäure in der Siedehitze. Sie erhielten nach zwölfstündigem Kochen das Hydrat des Diphenyltriketons. Es war also eine Autoxydation des intermediär entstandenen Reduktons zum Triketon eingetreten. Eistert und v.Euler[13] schrieben die schon von Bigelow und Mitarbeitern beobachtete intensiv orangerote Farbe der Lösung von Dibenzoylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure einem mesomeren Kation des Diphenylreduktons zu (s.S. 25) Aus dieser schwefelsauren Lösung versuchte nun Ciganek das Reduktion zu fassen, indem er sie unter Stickstoff auf Eis goß. Es schied sich eine halbfeste gelbe Masse ab, die alsbald fest wurde; gewaschen und getrocknet und mit Jodlösung sofort titriert ergab sie 53 % Reduktongehalt.

B) Papierchromatographie.

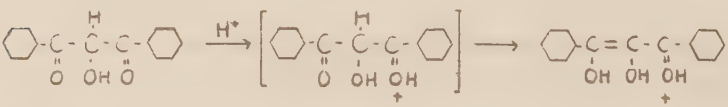
Alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden, soweit möglich, papierchromatographisch verfolgt. Wenn nichts anderes vermerkt, kam das System Cyclohexan/Dimethylformamid zur Anwendung. Da die aromatischen Ketone, Ester und Säuren im Ultraviolett stark absorbieren, war es möglich, die Chromatogramme unentwickelt unter einer UV-Lampe auszuwerten (Strahlungsschwerpunkt 254 mμ). Werden im folgenden R_f-Werte angegeben, so beziehen sie sich auf dieses System. Sie sind leider nicht exakt reproduzierbar, da es dabei sehr auf die Dimethylformamidkonzentration im Papier ankommt. Sogar durch verschieden schnelles Durchziehen des Papiers durch die acetonische Dimethylformamidlösung (1:1), sowie durch verschieden starkes Abpressen ergeben sich kleine Änderungen im R_f-Wert der einzelnen Substanzen.

C) Versuche zur Darstellung des Diphenylreduktons.

Dibenzoylcarbinol gibt mit methanolischer $FeCl_3$-Lösung keine Enolreaktion; es ist also in saurer, ungepufferter Lösung nicht enolisiert. Trotzdem scheint durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure zumindestens teilweise Enolisation stattzufinden, wobei das Endiol als Oxoniumkation fixiert wird.



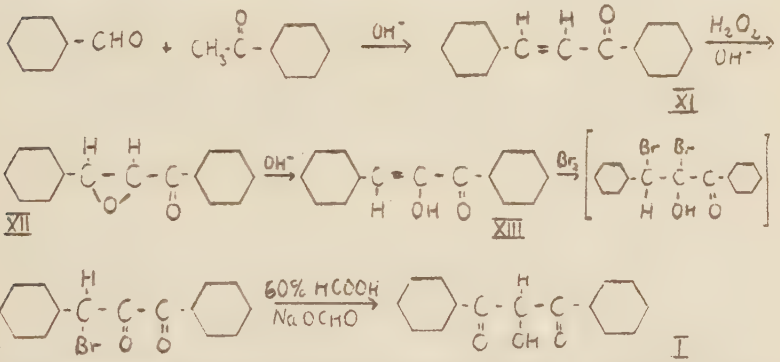
Wahrscheinlicher ist eine primäre Protonenanlagerung, der eine Stabilisierung durch Enolisation folgt:



So versuchten wir als erstes die Methode von Ciganek zu einer Reindarstellung des Diphenylreduktons zu benutzen.

1) Versuch der Darstellung des Diphenylreduktons aus Dibenzoylcarbinol durch Auflösung in conc. H_2SO_4 und nachfolgender Ausfällung durch Eis.

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.



Aus Benzaldehyd und Acetophenon erhält man das Benzalacetophenon (XI). Daraus gelangt man nach einem von Weitz und Scheffer[14] angegebenen und von Ciganek auf große Ansätze übertragenen Verfahren durch Oxydation mit H_2O_2 im Alkalischen zum 1-Phenyl-2-benzoylaethylenoxyd (XII). Für die Umlagerung dieses Epoxids in das α-Hydroxybenzalacetophenon (XIII) finden sich in der Literatur zwei Methoden. Kohler und Barnes[15] behandelten es mit Chlorwasserstoff und erhielten das entsprechende Chlorhydrin, das beim Destillieren unter HCl-Abspaltung das α-Diketon lieferte. Dies enolisiert sich bei einwöchigem Stehen zum α-Hydroxybenzalacetophenon. Die Ausbeute betrug 70 %. Das ältere Verfahren von Jörlander[16] verwendet siedende alkoholische Kalilauge zur Umlagerung und gelangt gleich zur enolisierten Verbindung. Nachdem das Verfahren von Ciganek modifiziert wurde, betrug die Ausbeute 46 %. Nach ihm wurde in der vorliegenden Arbeit das α-Hydroxybenzalacetophenon dargestellt. Die anschließende Bromierung[17] erbrachte das 1,3-Diphenyl-1-brompropandion(2,3) (V), das nach Ciganek[8] mit 60 %iger Ameisensäure und Natriumformiat umgesetzt wurde. Aus dieser Reaktion resultierte das Dibenzoylcarbinol in einer Ausbeute von 62 %.

b) Versuchsverlauf.

Dibenzoylcarbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Diese Lösung schied unter Stickstoff auf Eis gegossen eine gelbe Masse ab, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial mit Jod ohne Puffer titriert werden konnte. Eine sofort nach dem Trocknen ausgeführte Titration des gelben Körpers ergab einen Endiolgehalt von 49,4 %. Nach 30 min war der Gehalt auf 44 %, nach 4 Stunden auf 30,8 % abgesunken. Am folgenden Tage konnte aus dem Ansatz verunreinigtes Dibenzoylcarbinol zurückerhalten werden.
Weiter versuchten wir, durch verlängerte Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Dibenzoylcarbinol den Reduktongehalt zu erhöhen. Es ergab sich jedoch, daß bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure schmierige, gelbe, halbfeste Massen entstanden, die nicht mehr fest wurden.
Papierchromatographisch ließ sich nachweisen, daß das gelbe Produkt keine einheitliche Substanz ist. Selbst bei Ausfällung sofort nach der Auflösung konnten aus dem endiolhaltigen Produkt neben dem Fleck des Dibenzoylcarbinols vier weitere Flecke auf dem Papier sichtbar gemacht werden.
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß Ciganek nach einer H_2SO_4-Einwirkung von 30 min einen Endiolgehalt von 27 % titrierte.
Auf Grund der oben beschriebenen Versuche muß wohl angenommen werden, daß ein Teil des gelben Körpers aus Diphenylreduktон bestand (Jodtitrationen, positive Enolreaktion, Reduktion von $AgNO_3$), obwohl das gelbe Produkt unter dem Mikroskop nicht gerade "besonders vertrauenerweckend" aussah. Es handelte sich um eine amorphe Masse.
Weiterhin sind wir der Überzeugung, daß das erwartete Diphenylreduktон nicht gelb, sondern farblos ist, was an anderer Stelle bewiesen werden soll.
Umkristallisationsversuche am gelben Körper scheiterten. Es wurde immer nur Dibenzoylcarbinol erhalten. Das Diphenylreduktон ist im Gegensatz zum Trioseredukton instabil.

2) Versuch der Reduktondarstellung aus der eingefrorenen Schmelze des Dibenzoylcarbinols.

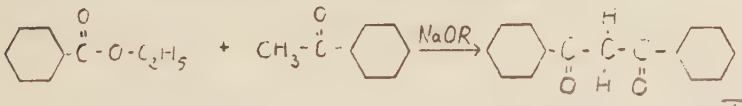
Dibenzoylcarbinol geht am Schmelzpunkt in eine gelbe Flüssigkeit über. Es sollte nun geprüft werden, ob hierbei vielleicht auch eine Umlagerung zum Redukton stattfindet. Dazu wurde das Carbinol im Glycerinbad geschmolzen und in Aceton/Trockeneis abgeschreckt.

Aus den Titrationen ergab sich, daß der mit Jodlösung titrierbare Anteil der Schmelze nicht höher als 4,1 % liegt, d. h. für eine präparative Darstellung des Reduktons unbrauchbar ist.

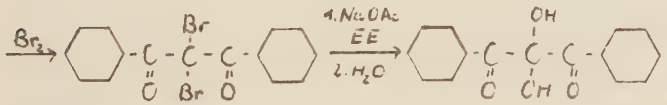
3) Versuch der Reduktondarstellung durch Reduktion von 1,3-Diphenyltriketonhydrat mit Kaliumboranat.

Von Wehling[18] ist gezeigt worden, daß viele Dehydroreduktone (1,2,3-Triketone) durch Alkaliboranate nur bis zur Reduktonstufe reduziert werden. Es bestand also Aussicht, auf diese Weise zum Diphenylredukton zu kommen.

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.



XIV



XV XVI

Aus Aethylbenzoat und Acetophenon erhält man nach Magnani und Mc Elvain[19] mit Natriumaethylat das Dibenzoylmethan(XIV) in ungefähr 70 % Ausbeute. Durch Bromierung in Chloroform entsteht daraus nach Bigelow und Hanslick[20] das Dibenzoyldibrommethan (XV), das die gleichen Autoren mit Natriumacetat/

Eisessig und folgender Wasserzugabe in das Diphenyltriketonhydrat (XVI) überführten.

b) Reduktion mit KBH_4.

Das Diphenyltriketonhydrat wurde in Methanol gelöst und mit einer alkalischen KBH_4-Lösung versetzt. Nach dem Ansäuern titrierten wir sofort.

Zugabe an KBH_4 (Äquivalente)	Endiolgehalt
2	2,5 %
1	3,8 %
0,5	6,4 %

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die entstandenen Reduktonmengen sehr gering sind. Eigenartigerweise sind sie höher, wenn nur die Hälfte der berechneten Menge KBH_4 zugeführt wird. Papierchromatographisch konnten in der Reaktionslösung vor dem Ansäuern immer mindestens drei Substanzen nachgewiesen werden. Es entstand also kein einheitliches Reduktionsprodukt. Weiterhin soll nun gezeigt werden, daß eine längere Einwirkung des Kaliumborhydrids die Reduktonmenge vermindert. Dazu wurde zum Diphenyltriketonhydrat eine alkalische Lösung von 0,5 Äquivalenten KBH_4 gegeben. Die Titration nach 100 min ergab 4,3 % Endiol, während nach 4 Stunden nur noch 3,4 % festgestellt wurde.
Titriert man nicht in saurer Lösung, sondern bei p_H 5, so ergeben sich folgende Werte:

Zeit vor dem Ansäuern	Endiolgehalt
25 min	12,6 %
90 min	9,2 %

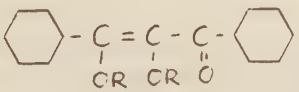
Hierbei schließt das Titrationsergebnis isomere Ketole ein, so daß die beiden Werte keine Aussage über den Reduktongehalt der Lösung machen.

4) Versuch der Reduktondarstellung durch Umlagerung des Dibenzoylcarbinols mit HCl-Gas.

Wir lösten ca. 50 mg Dibenzoylcarbinol in völlig wasserfreiem Aether, der deshalb vorher mit basischem Al_2O_3, dann mit Natrium und zuletzt mit LiH behandelt worden war. Nachdem wir die Lösung mit Aceton/Trockeneis heruntergekühlt hatten, leiteten wir über $AlCl_3$ vorgetrocknetes Chlorwasserstoffgas ein. Es trat Gelborgangefärbung auf, die auf die Bildung eines Oxoniumsalzes hindeutete. Nun entfernten wir die Kühlung und verflüchtigten den Aether im HCl-Strom. So blieb ein Rückstand gelber Kristalle. Vertrieb man nun das HCl-Gas mit Stickstoff, so verblaßten die Kristalle. Jodstärkelösung wurde von ihnen nicht reduziert. Wir konnten sie als verunreinigtes Ausgangsmaterial identifizieren.
In der sauren Aetherlösung ließen sich keine Oxydationsversuche mit Jod durchführen, da selbst bei weitgehender Verdünnung die tiefgelbe Farbe der Lösung eine vom Jod stammende Gelbfärbung übertönte.
Die Papierchromatographie der aetherischen Lösung ergab neben dem Hauptfleck in der Höhe des Dibenzoylcarbinols einen Fleck am Auftragsort, sowie weitere Schatten in verschiedenen Höhen.

D) Darstellung von Diaethern des Diphenylreduktons.

Nachdem eine Reindarstellung des 1,3-Diphenylreduktons (II) nicht gelungen war, versuchten wir die noch nicht dargestellten Dimethyl- oder Diaethylaether des Reduktons zu gewinnen, um so zu einer stabilen Verbindung mit Reduktonstruktur zu gelangen.



Diese Verbindungen sollte dann über das Absorptionsverhalten der Reduktone im Ultraviolett und Infrarotgebiet, sowie über ihre Färbung im Sichtbaren Aufschluß geben.

1) Versuch der Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers aus Dibenzoylcarbinol mit Diazomethan.

Ein Vorversuch zeigte uns, daß Dibenzoylcarbinol in Aether nicht mit Diazomethan reagiert. Das ist verständlich, da ja das Carbinol keine Säuregruppe aufweist. Für eine Umlagerung zum Redukton bzw. Reduktonat scheint das Lösungsmittel Diaethylaether wegen seiner geringen Polarität wenig geeignet zu sein. Bei Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung tritt augenblicklich Stickstoffentwicklung ein.

So wurden 1 g Dibenzoylcarbinol in 20 ml Methanol gelöst, mit einem Überschuß einer destillierten, aetherischen Diazomethanlösung[21] versetzt und über Nacht stehen gelassen. Papierchromatographisch konnte am anderen Morgen kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden. Flecke bei R_f = 0,8, 0,65 , 0,3 , 0,2 . Der Fleck bei R_f = 0,3 konnte als Phenacylbenzoat identifiziert werden. Nach Abziehen des Aethers hinterblieb ein gelbes Öl, das mit verdünntem Äthanol umgefällt wurde. Hierbei konnte jedoch keine Reinigung erzielt werden, was aus dem Papierchromatogramm hervorging. Da das Öl trotz verschiedener Umfällungsverfahren nicht kristallisierte, versuchten wir es chromatographisch zu reinigen. In Anlehnung an die Papierchromatographie wurden 60 - 70 g Zellulosepulver SS 123 mit 270 ml Formamid/Aceton (1:1) geschüttelt und danach unter Cyclohexan eingestampft. Laufmittel: Cyclohexan. Es ergaben sich gute Trenneffekte, jedoch von den beiden Substanzen bei 0,8 und 0,65 konnte nur die erstere papierchromatographisch rein erhalten werden. Die einzelnen Fraktionen wurden eingedampft und vom Formamid bei 80° im Hochvakuum befreit. Trotzdem konnte keine Kristallisation erreicht werden.
Die oberen beiden Substanzflecke (0,8 und 0,65) aus der Zellu-

losesäule versuchten wir daraufhin an einer Kieselgelsäule zu chromatographieren. Laufmittel: Benzol mit steigendem Zusatz von Chloroform. Die Zone, die nicht gewandert war, wurde herausgenommen und mit Aceton gewaschen. Sie enthielt beide Flecke sowie ein im UV gelb fluoreszierendes Produkt. Durch Reinigung an Aluminiumoxidsäulen wurden ebenfalls keine kristallisierten Substanzen erhalten.
Die Substanz mit dem R_f-Wert 0,2 fing in kleinster Menge zu kristallisieren an.
Das IR-Spektrum ergab: Alkoholische OH -Gruppe, arylständige Carbonylgruppe, sowie aromatisches System.
Aus den Analysenwerten war kein Aufschluß zu gewinnen. Naheliegend war die Anwesenheit von Phenacylalkohol. Er wurde als Vergleichssubstanz nach Robertson und Robinson[22)] hergestellt, ergab jedoch keine Übereinstimmung. Da die Substanz in keinem Fall mit dem Dimethylaether identisch sein konnte, wurde auf ihre Aufklärung verzichtet. Die angefallene Kristallmenge war dafür zu klein.

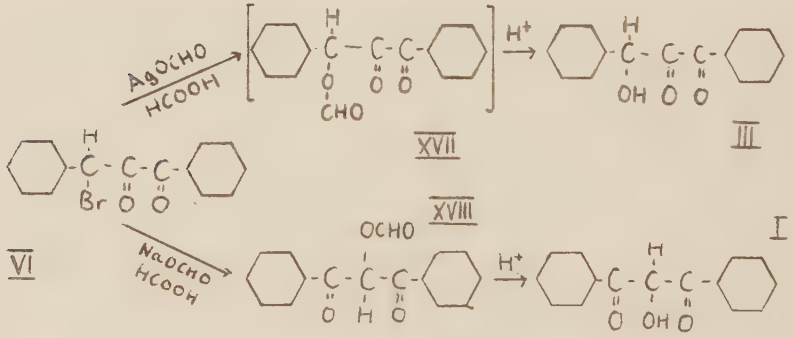
Die Versuchsdurchführung wurde nun variiert. Es wurden Versuche mit absoluten Lösungsmitteln sowie mit methanolischer Diazomethanlösung durchgeführt, was jedoch zu keiner Änderung im Reaktionsverlauf führte.
Ebenso versuchten wir die Methylierung bei tieferen Temperaturen (-15°) vorzunehmen. Das Chromatogramm ergab ein Anwachsen der Substanz mit dem R_f-Wert 0,2, bei schwächerer Bildung der Substanzen R_f = 0,8 und 0,65. Phenacylbenzoat war weiterhin vorhanden. Aus diesen Versuchen wurde keine neue kristalline Substanz erhalten.
Zuletzt versuchten wir noch aus der Reaktionslösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone zu fällen. Das ausgefallene Produkt war nicht einheitlich, eine Reinigung versagte.

Da bereits Karrer beschrieb, daß Dibenzoylcarbinol an Al_2O_3 als gelbe Zone haftet, glaubten wir die Umlagerung des Carbinols durch Aluminiumoxid beschleunigen und das Enediolat bis zur Methylierung stabilisieren zu können. Im Blindversuch sahen wir, daß sich Diazomethan in Aether selbst bei Zugabe von neutralem AL_2O_3 schnell zersetzt. Trotzdem wurde der Versuch durchgeführt.

Wir lösten etwas Dibenzoylcarbinol in absolutem Aether, versetzten mit einer Spatelspitze Al_2O_3 (alkalifrei, A I) und gaben hierauf eine aetherische Diazomethanlösung zu. Heftige Stickstoffentwicklung. Das Papierchromatogramm ergab, daß gegenüber den vorigen Versuchen fünf Substanzen entstanden waren. Über den beiden Flecken 0,8 und 0,65 lag noch ein neuer Substanzfleck, während die Substanzen bei 0,3 und 0,2 nach wie vor vorhanden waren. Bemerkenswert ist nur, daß die Reaktion so schnell durchgegriffen hatte, da ja im Aether das Carbinol vom Diazomethan nicht angegriffen wird. Es muß durch das Aluminiumoxid eine Enolisierung herbeigeführt worden sein.

2) Versuch der Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers aus dem 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) mit Diazomethan.

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.



Die Darstellung des Bromdiketons VI ist bereits auf Seite 9 besprochen worden. Kocht man diese Verbindung 3 Stunden mit Natriumformiat in absoluter Ameisensäure, so entsteht nicht das erwartete 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanolformiat(1) (XVII), sondern Dibenzoylcarbinolformiat (XVIII). Bereits Blatt[23] hatte diese Umlagerung eines α- in ein ß-Diketon beobachtet, als er das Bromdiketon VI mit Kaliumacetat/Eisessig in das Dibenzoylcarbinolacetat (V) überführte.

VI V

In einer vorhergehenden Arbeit[9] war es uns möglich, das Bromdiketon VI durch Kochen am Rückfluß mit Silberformiat/Ameisensäure umzusetzen. Das Formiat des 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanols(1) (XVII) konnte nicht isoliert werden. Die Verseifung des Reaktionsproduktes mit 0,1 n methanolischer Salzsäure in der Kälte ergab einen farblosen Körper, der sich als das Polymerisat des 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanols(1) erwies. Hierbei konnte das zugrunde liegende Monomere in der Lösung wie in der Schmelze nachgewiesen werden. Im Festzustand scheint die Verbindung nur als Polymeres zu existieren.

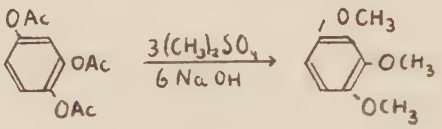
b) Umsetzung mit Diazomethan.

1,8 g polymeres 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) wurden geschmolzen (F=176°), in 15 ml absolutem Methanol gelöst und mit einer destillierten Lösung von Diazomethan in absolutem Aether versetzt. Es wurde ein großer Überschuß zugegeben. Nach 156 Stunden war noch immer Ausgangsmaterial vorhanden. Sonst enthielt die Reaktionslösung die gleichen Stoffe wie bei der Umsetzung von Dibenzoylcarbinol mit Diazomethan. Die Flecke bei R_f = 0,8 und 0,65 sind, wie sich später herausstellen wird, mit dem cis- und trans-Dimethylaether identisch, R_f = 0,3 entspricht dem Phenacylbenzoat, während R_f = 0,2 nicht aufgeklärt werden konnte.
Es wurde eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Aber auch hier war keine Festsubstanz zu erhalten.

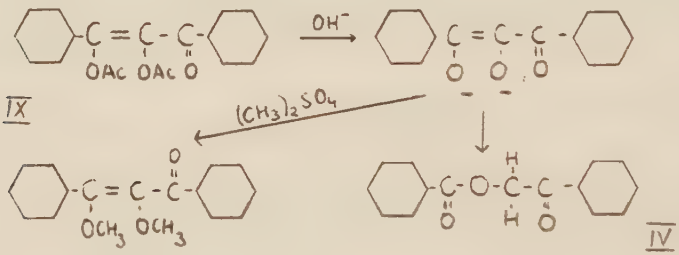
3) Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers aus dem 1,3-Diphenylreduktondiacetat mittels Dimethylsulfat und Lauge.

Angeregt zu dieser Darstellungsart von Methylaethern wurden wir durch das Verfahren von Bargellini und Martegiani[24], die

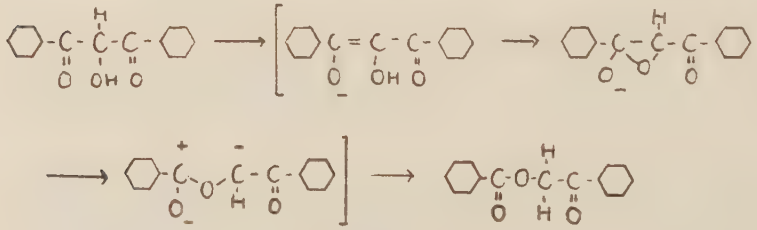
Oxyhydrochinontriacetat mit Dimethylsulfat und Natronlauge zum Trimethylaether des Oxyhydrochinons umsetzten:



Die Schwierigkeit unseres Reaktionsablaufes gegenüber dem oben erwähnten lag in der Unbeständigkeit des wahrscheinlich intermediär auftretenden Reduktonatanions im alkalischen Gebiet.



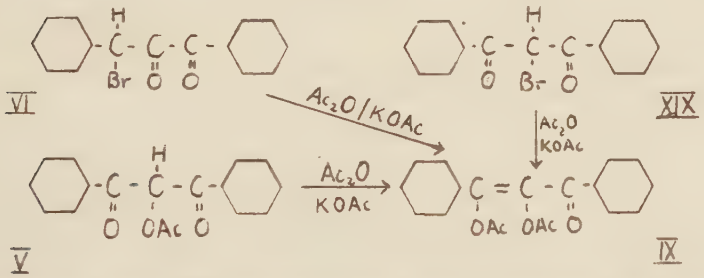
(Der entstehende Ester IV wird leicht verseift).
Schon Karrer[5] hatte die Umwandlung des Dibenzoylcarbinols in den Ester IV beschrieben, wobei durch Erhöhung des p_H die Umwandlung beschleunigt wird. Sie geht über eine Reduktonatzwischenstufe. Karrer diskutiert folgenden Mechanismus:



Trotzdem versuchten wir das Verfahren. Es kam nur darauf an, welche Reaktion die größere Geschwindigkeit hatte, die Zer-

setzung oder die Methylierung. Um die Esterbildung möglichst zu unterdrücken, wendeten wir das Dimethylsulfat in großem Überschuß an. Ebenso wurde die Laugezugabe vorsichtig dosiert. Zuerst jedoch müssen wir uns der Herstellung des Ausgangsmaterials zuwenden.

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.



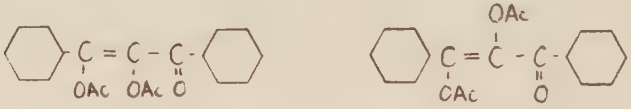
Barnes und Tulane[11] beschrieben die Herstellung des Diphenylreduktondiacetats (IX) aus den beiden isomeren Bromketonen VI und XIX, sowie aus dem Dibenzoylcarbinolacetat V. Die Verbindungen wurden "30 Minuten mit frisch geschmolzenem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid gelinde gekocht, danach in Wasser gegossen und heftig gerührt, bis das Acetanhydrid sich zersetzt hatte. Daraufhin wurde das gelbe Öl fest". Obwohl wir das Acetanhydrid mehrere Male über eine Kolonne destillierten und das Kaliumacetat im Reaktionsgefäß schmolzen, um die darauf folgende Einwirkung von Luftfeuchtigkeit beim Abfüllen zu verhindern, erhielten wir immer schwarze Öle, die nicht kristallisierten.
Erst als wir die Reaktionstemperatur auf 115° senkten und die Einwirkungszeit auf 20 - 25 min verkürzten, war es uns möglich, nach diesem Verfahren das Diacetat IX zu erhalten.

Nebenher wurden Versuche unternommen, das Dibenzoylcarbinolacetat (V) nach anderen Verfahren zu acetylieren. Es ist in methanolischer Lösung zu 3,6 % enolisiert. Aber weder beim Kochen am Rückfluß mit Acetylchlorid in Benzol noch in Benzol/Pyridin wurde das Diacetat erhalten. Das Ausgangsmaterial konn-

te in beiden Versuchen zurückgewonnen werden. Ebenso schlug überraschender Weise ein Versuch fehl, das Carbinolacetat in absolutem Benzol durch Einleiten von Keten zu acetylieren. Als Katalysator wurden 100 mg p-Toluolsulfosäure zugesetzt, doch weder in der Kälte noch bei 70° konnte eine Reaktion beobachtet werden. Auch hier war das Ausgangsmaterial nach 3 h noch vorhanden.
So blieb für die Darstellung des Diacetats nur das eingangs erwähnte Verfahren.

b) Umsetzung mit Dimethylsulfat und Alkali.

Das 1,3-Diphenylreduktondiacetat lösten wir in gleichen Teilen absolutem Methanol und absolutem Aether und versetzten es mit einem Überschuß an Dimethylsulfat. Dann wurde ganz langsam wasserfreie methanolische Natronlauge zugetropft. Die Lösung färbte sich tiefrot. Nach der Aufarbeitung konnte ein kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 90° in 24 %iger Ausbeute erhalten werden. Papierchromatographisch bestand es aus zwei Substanzen mit den R_f-Werten 0,8 und 0,65. Die C-H-Werte der Elementaranalyse stimmten mit den Werten für Diphenylreduktondimethylaether überein. Nach den IR- und UV-Spektren, sowie aus den Reaktionen kann ausgesagt werden, daß es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um die cis-trans isomeren Verbindungen handelt:



Trennungsversuche mit Aluminiumoxid- und Kieselgelsäulen schlugen fehl, da die Substanzen entweder nicht getrennt, oder doch zumindest so stark verunreinigt wurden, daß sie nicht mehr kristallisierten.

Aus einem Parallelversuch, der mit nichtabsolutierten Lösungsmitteln durchgeführt wurde, konnte dann durch langsames Kristallisieren des Rohöls und öfteres Umkristallisieren ein

papierchromatographisch einheitlicher Dimethylaether erhalten werden. Smp. 92°. Die Ergebnisse der Elementaranalyse waren einwandfrei.
Aus den alkalischen Waschlösungen bei der Aufarbeitung konnten nach dem Ansäuern relativ große Mengen Benzoesäure ausgeäthert werden. Das eingesetzte Diacetat war also zum Großteil zu Benzoesäure abgebaut worden.
Um die Ausbeuten an Dimethylaether zu vergrößern, veränderten wir das alkalische Lösungsmilieu. Statt methanolischer NaOH wurde verwendet:

1) Pyridin; Mit dieser organischen Base tritt keine Umsetzung zum Aether ein. Es wurde eine Acetatgruppe abgespalten und Dibenzoylcarbinolacetat von uns isoliert.
2) LiOH; Hierbei konnte kein Festprodukt erhalten werden.
3) Methanolische KOH erniedrigte die Ausbeute.
4) Schließlich wurde noch $NaOCH_3$ versucht. Auch hier waren die Ausbeuten mit 15,8 % Substanzgemisch niedriger.

Unser nächstes Ziel war nun, aus dem Gemisch durch Umlagerung eine Reinsubstanz zu erhalten und papierchromatographisch nachzuweisen, um damit die Isomerennatur der beiden Stoffe zu beweisen.

4) Isomerisierungsversuche des 1,3-Diphenylreaukton-dimethylaethers.

a) Als erstes wurde versucht, durch Bestrahlung mit UV-Licht vom Strahlungsschwerpunkt 340 mμ eine Umlagerung zu erreichen. Dazu setzten wir 4,6 mg Dimethylaethergemisch in 0,3 ml Benzol an. Erwartet wurde eine Umlagerung einer der beiden Substanzen. Verfolgung des Reaktionsverlaufes papierchromatographisch. In den ersten 2 Stunden wurde alle 20 min, später alle 30 min ein Tropfen der Reaktionslösung chromatographiert.
Nach 40 min trat der erste Schatten eines Zersetzungsproduktes am Start auf. Nach 60 min waren es bereits zwei, während nach 1 h 20 min bereits drei Zersetzungsprodukte vorhanden waren. Nach 3 Stunden stieg die Zahl der Produkte auf vier, die bei-

den Dimethylaetherflecke waren noch vorhanden.
Nach 6 Stunden war eine Änderung der Fluoreszenz am unteren der beiden Flecke vor sich gegangen; die Zahl der Zersetzungsprodukte hatte sich auf 6 erhöht, so daß an eine Kristallisation nicht mehr zu denken war.

b) Weiterhin versuchten wir nach der Methode von H. Meerwein[25], das Dimethylaethergemisch mit Kaliumstaub bei 40° umzulagern. Das Papierchromatogramm zeigte selbst nach 40 Stunden keine Veränderung.

c) Der Versuch, mit Hilfe einer Tageslichtlampe und katalysiert durch Jod[26] eine Umlagerung herbeizuführen, schlug ebenfalls fehl. Nach 20 Stunden war die Substanz zerstrahlt, während nach 3 Stunden das Ausgangsmaterial unverändert vorlag.

d) Zufälligerweise wurde das analysenreine Produkt, das die beiden Flecke R_f = 0,8 und 0,65 ergab, nach einem Jahr nochmals chromatographiert. Zu unserer Überraschung zeigte sich nur mehr der Fleck bei 0,8. So ist wohl eine Umlagerung beim Stehen von selbst eingetreten. Demnach wäre R_f = 0,65 die energiereichere cis-Form.

5) Versuch der Darstellung des 1,3-Diphenylreduktondiaethylaethers aus dem Diacetat mittels Diaethylsulfat und Alkali.

Nachdem nun der Dimethylaether dargestellt worden war, versuchten wir den homologen Diaethylaether nach dem gleichen Verfahren zu erhalten. Die Versuche wurden entsprechend der auf Seite 17 erwähnten Darstellung des Dimethylaethers mit Diaethylsulfat und methanolischer KOH bzw. NaOH durchgeführt. Es resultierten gelbe Öle, die nicht kristallisierten. Papierchromatographisch erwiesen sie sich in der Hauptsache als ein Stoff mit größerem R_f-Wert als der Dimethylaether. Das steht im Einklang mit der Erwartung, da ja der Diaethylaether in Cyclohexan besser löslich sein sollte. Außerdem traten noch verschiedene schwächere Flecke auf.

E) Eigenschaften des 1,3-Diphenylreduktondimethylaethers.

Der 1,3-Diphenylreduktondimethylaether ist eine schwach gelblich-grüne Substanz vom Schmelzpunkt 92°. Die Absorptionsbande bei 313 mμ reicht mit ihrem Ausläufer ins sichtbare Gebiet hinüber. Ein Maximum oder eine Inflexion der Absorptionskurve sind dort nicht vorhanden. Bei seiner Darstellung aus dem Diacetat scheint der Aether immer als Isomerengemisch zu entstehen. Die Umlagerung in die stabile Form wurde bereits besprochen.
Schon gegen 0,5 n aethanolische Salzsäure ist der Aether empfindlich. Nach drei Tagen konnte von beiden Isomeren keines mehr nachgewiesen werden.
Die IR-Spektren des Gemisches wie der Reinsubstanz können als identisch angesehen werden. Sie werden an anderer Stelle besprochen.
Die UV-Spektren des in Cyclohexan gelösten Diaethers sind aus Abbildung 1 ersichtlich.
Karrer und Mitarbeiter[5] hatten bei UV-Messungen verschieden stark enolisierter Dibenzoylmethanderivate die immer auftretende Bande bei 242 - 254 mμ der nicht enolisierten Verbindung zugeordnet, während ein Maximum bzw. eine Inflexion in der Nähe von 330 mμ nur bei Enolisierung auftrat. Dieses Gebiet wurde daher der C=C Doppelbindung zugeordnet.
Diese letzte Zuordnung kann durch folgende Überlegung bestätigt werden: Die einfache Doppelbindung absorbiert im Bereich von 230 mμ. Die Bande ist auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronensprung zurückzuführen. Durch Phenylkonjugation tritt nun eine starke Rotverschiebung der Absorption auf. Stilben besitzt in Alkohol ein breites Band bei 294 - 295 mμ. Durch Einschiebung einer Karbonylgruppe tritt eine weitere Lockerung der π-Elektronen auf, so daß die Absorption noch langwelliger wird. Ohne Phenylkonjugation beträgt der Effekt der Rotverschiebung der C=C Absorption durch Karbonyl ≈ 10 mμ. Der Einfluß der zwei Methoxygruppen wirkt im gleichen Sinne auf die Doppelbindung, so daß deren Absorption bei 313 mμ leicht verständlich wird.

Die erste Zuordnung von Karrer muß unserer Meinung nach korrigiert werden. Sie gehört nicht zum β-Diketon, das ja in unserem Falle nicht vorhanden ist, sondern zum Benzoylsystem, wie bereits Scheibe, Mohler und Pólya[27] am Acetophenon und ähnlichen Verbindungen nachgewiesen hatten. Die völlige Parallelität der Kurven kann eigentlich nur damit erklärt werden, daß die die Absorption bedingenden Gruppen in beiden Fällen die gleichen waren. Somit kann der zweite Substanzfleck keiner konstitutionell andersartig gebauten Verbindung zugehören, sondern nur einem Isomeren. Leider ist es nicht möglich, die Konfiguration der reinen Verbindung zu bestimmen, da Versuche über die Absorptionsintensität von cis-trans Isomeren widersprechende Ergebnisse geliefert haben[28].

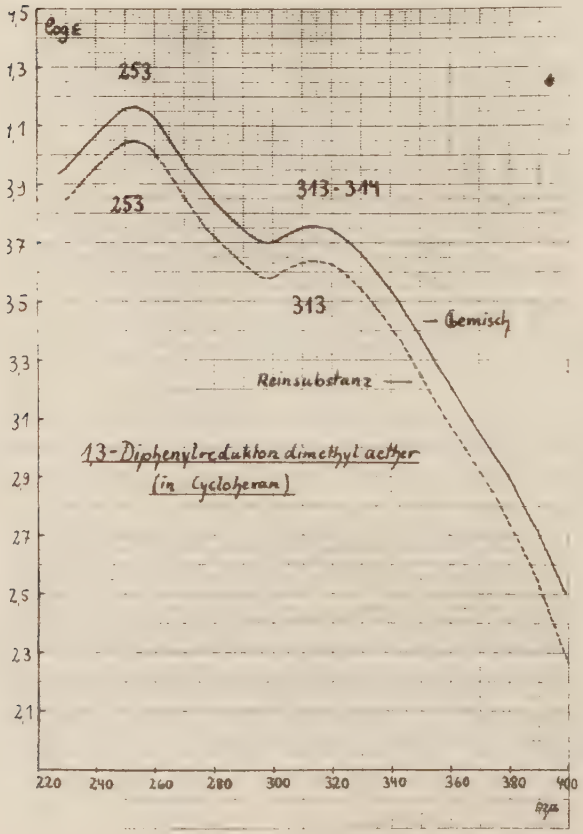
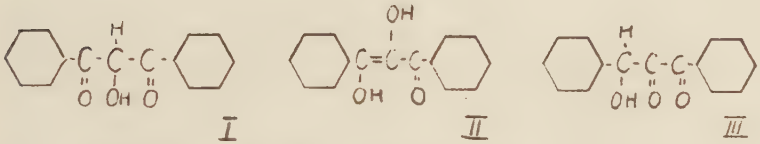


Abb. 1

Gemisch = Isomerengemisch
c = 10,02 · 10^{-5} Mol/l
Reinsubstanz
F = 92°
c = 19,57 · 10^{-5} Mol/l

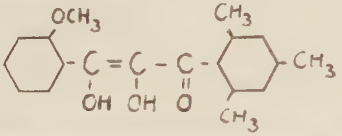
F) Eigenschaften und Umlagerungsreaktionen des Diphenyl-reduktons und seiner beiden isomeren Alkohole.



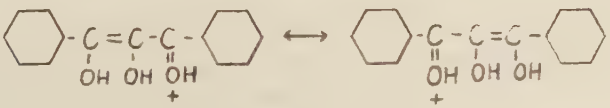
I II III

1) Dibenzoylcarbinol und Diphenylredukton.

Über die Darstellungsverfahren des Dibenzoylcarbinols wurde schon berichtet. Es ist eine farblose Substanz mit einem Schmelzpunkt, der zwischen 110 und 115° angegeben wird. In der Hitze wie in methanolischer Lösung wandelt es sich in den Phenacylester der Benzoesäure um (s.S.18).
Mit Titan(III)chlorid ergab das Carbinol in Methanol/Pyridin die für Endiole und Enole von ß-Diketonen charakteristische Rotfärbung, aber keine Fällung (Weygand und Csendes[29]). Sie ist sicher darauf zurückzuführen, daß sich das Carbinol unter dem Einfluß des Pyridins in das Reduktonat umlagerte. Eine Eisenchloridreaktion blieb aus. Bei Zugabe von Natriumacetat wurde eine Enolisierung herbeigeführt, die sich durch Gelbfärbung der Lösung sichtbar machte.
Die gelbe Farbe ist unserer Meinung nach dem Reduktonat und nicht dem Reduktion eigen, wie das Karrer formulierte. Das wird bewiesen durch die Farblosigkeit des Dimethylaethers, sowie durch das später noch zu besprechende α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacethylenglykol.



Intensive Orangerotfärbung tritt bei Auflösung des Dibenzoylcarbinols in conc. Schwefelsäure auf und wird dem mesomeren Kation des Oxoniumsalzes zugeschrieben[12]:



Diese Färbung wird nach einem von uns aufgenommenen UV-Spektrum durch die Absorption im Bereich 419 mμ ausgelöst und ist wohl dem Gesamtsystem zuzuschreiben.

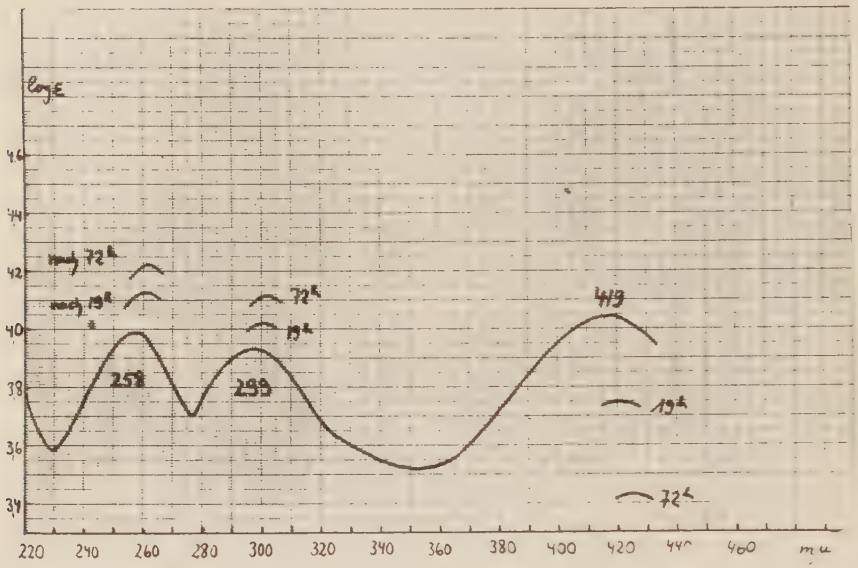


Abb. 2
Dibenzoylcarbinol in conc. H_2SO_4
$c = 15{,}63 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Bei längerer Einwirkung der conc.Schwefelsäure sinkt die Intensität dieser Bande stark ab. Das Oxoniumsalz ist nicht beständig. Die Bande bei 258 mμ gehört wohl dem Benzoylsystem an, während über die Absorption bei 299 mμ keine Klarheit besteht. Zuordnungen können nicht gemacht werden, da Vergleichsergebnisse von ähnlichen Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure fehlen.

Eine ungepufferte methanolische Lösung von Dibenzoylcarbinol verbraucht kein Jod. Karrer und Mitarbeiter konnten durch Zugabe eines Citronensäure/Phosphat Puffers vom $p_H = 5$ im Verlauf weniger Minuten 97 - 98 % des Carbinols in der Reduktonatform titrieren. Sie erklärten die Tatsache, daß ungepufferte Lösungen kein Jod verbrauchen, damit, daß die durch den ersten Tropfen Jod gebildete Jodwasserstoffsäure eine Enoli-

sierung zurückdrängt, während die Säure in der Pufferlösung sofort abgefangen wird und so eine Enolisierung nicht behindert. Bei höherem p_H sinkt nun der mit Jod titrierbare Anteil, weil die dann einsetzende Umlagerung in das Phenacylbenzoat einen Teil des Reduktonats zerstört, bevor es titriert werden kann.

Ciganek zeigte weiterhin, daß nicht nur das p_H der Lösung für die Titration maßgebend ist, sondern auch die Art des Puffersystems. Bei Verwendung eines Bernsteinsäure/Boraxpuffers vom p_H = 5 konnte er nur 38 % Reduktonat titrieren.

Daß die Enolisation des Dibenzoylcarbinols durch Säuren zurückgedrängt wird, konnte von uns mit folgendem quantitativen Versuch bewiesen werden:

10 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden abpipettiert und darin 205,5 mg Dibenzoylcarbinol gelöst. Jeweils 1 Milliliter dieser Lösung tropften wir daraufhin in 10 ccm auf -13° vorgekühltes Methanol. Die methanolischen Lösungen erwärmten sich auf 21°. Sie wurden in bestimmten Zeitabständen mit überschüssiger methanolischer Jodlösung versetzt und nach Wasserzugabe mit n/100 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Damit war der Reduktongehalt bestimmbar, der zum Zeitpunkt der Jodzugabe noch vorhanden war. Als Beginn der Reaktionszeit nahmen wir den Zeitpunkt an, bei dem der Milliliter der schwefelsauren Lösung die kalibrierte 10 ml-Pipette halb verlassen hatte. Das Ende der Reaktionszeit wurde von uns auf den Zeitpunkt festgelegt, bei dem die Hälfte der Jodlösung aus der Bürette ausgeflossen war. Die Zugabe der 40 ml Wasser vor der Rücktitration erfolgte jeweils nach dem gleichen Zeitraum, um Fehler, die durch langsamer verlaufende Reduktonoxydation in Methanol entstanden sein könnten, möglichst klein zu halten.

Zugegeb. Jodlsg.	Faktor 0,90	t	n/100 $S_2O_3^{-2}$	Verbrauch	Reakt. Gehalt
11 ml	9,9 ml	1'50"	0,1 ml	9,8 ml	11,76 mg
11 ml	9,9 ml	3'	0,50 ml	9,4 ml	11,28 mg
10 ml	9,0 ml	5'30"	1,90 ml	7,1 ml	8,52 mg
10 ml	9,0 ml	10'25"	4,35 ml	4,65 ml	5,58 mg
10 ml	9,0 ml	12'15"	5,20 ml	3,8 ml	4,56 mg
10 ml	9,0 ml	22'	7,50 ml	1,5 ml	1,8 mg

Um den prozentualen Reduktongehalt bei t = 0 genauer berechnen zu können, wurde die Differenz bestimmt, die zwischen dem realen Gehalt der pipettierten Lösung und dem theoretischen Einwaageanteil bestand.
Einwaage: 203,5 mg; Zugabe von 10 ml H_2SO_4; gesamt: 18,39140 g
1 ml herauspipettiert = 1,8700 g, d.h. in 1 ml sind 20,69 mg Substanz anstatt 20,35 mg. Faktor: 1,0167.
Trägt man den Reduktongehalt logarithmisch gegen die Zeit auf, so erhält man in sehr guter Näherung eine Gerade. Die Umlagerung des Reduktons in das Carbinol ist somit eine monomolekulare Reaktion:

$$N = N_o \cdot e^{-kt} \qquad \log N = -\frac{k \ln N_o}{2,3} \cdot t$$

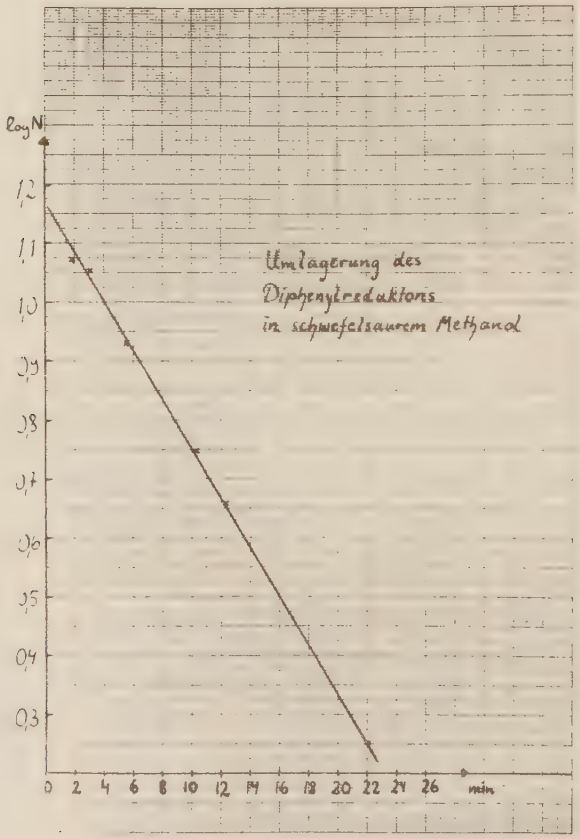
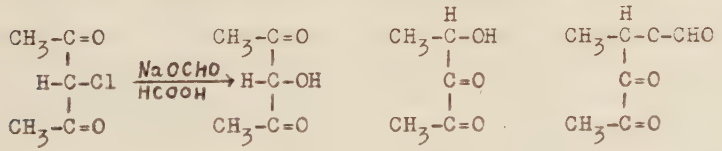


Abb. 3

Eine Interpolation der Geraden für die Zeit t = 0 ergibt einen Reduktongehalt von 70 % unter Berücksichtigung des Pipettierungsfehlers. Obwohl die Titrationen einige Male durchgeführt wurden, konnten nie größere Reduktongehalte nachgewiesen werden. Ende der Reaktion nach ≈ 28 Minuten. Papierchromatographisch wurden immer verschiedene Flecke, auch bei sofort auf Eis gegossenen schwefelsauren Lösungen, entdeckt, die keine Silberausscheidung im Sauren ergaben. Es entstehen Nebenprodukte, die die 30 %ige Differenz erklären.

2) 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1).

Seine Darstellung wurde bereits beschrieben. Es sollte nun untersucht werden, ob und inwieweit eine Umlagerung zum Dibenzoylcarbinol möglich ist.
Beim analogen Dimethylredukton hatten G. Hesse und H. Stahl[30] die Möglichkeiten einer Umlagerung untersucht. Sie erhielten bei der Umsetzung von 3-Chloracetylaceton mit Natriumformiat in wasserfreier Ameisensäure ein Gemisch, aus dem sie drei einheitliche Verbindungen herausdestillieren konnten:

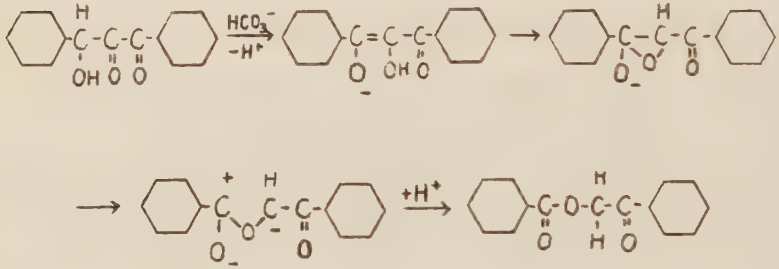


XXI XXII XXIII

1. Das Diacetylcarbinol (XXI) steht mit seiner Enediolform im Gleichgewicht.
2. Das 2-Hydroxy-3,4-diketopentan (XXII) geht in unpolarem Lösungsmittel nicht in das Reduktion bzw. das isomere Carbinol über. In schwach saurem oder alkalischem Milieu erfolgt jedoch langsame Umlagerung in das ß-Diketon.
3. Außerdem fanden die Autoren noch den Ameisensäureester des α-Diketons (XXIII).

Überträgt man diese Ergebnisse auf unsere Arbeit, so müßte es

möglich sein, das 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) in das Dibenzoylcarbinol umzulagern. Aber weder in conc. H_2SO_4 noch beim Kochen am Rückfluß mit 1n aethanolischer Salzsäure (16 h) konnte eine Umlagerung beobachtet werden.
Interessant war hingegen das Verhalten gegenüber $NaHCO_3$. Es konnte von uns Phenacylbenzoat erhalten werden, das gleiche Produkt, das bei der Einwirkung von Bikarbonat auf Dibenzoylcarbinol entstand.
Es tritt hierbei Enolisation ein, wobei über das Reduktonat der Ester gebildet wird:



Diese Enolisation kann durch das Verhalten gegenüber Jodlösung bei Zugabe von Natriumacetat bewiesen werden.
Gegen Jod verhielt sich das α-Diketon im Neutralen wie auch im Sauren resistent. Nach Zugabe von Natriumacetat entfärbte sich die Lösung sofort. Dasselbe Verhalten beobachteten wir bei Einwirkung eines Citronensäure/Phosphat-Puffers vom p_H 5. Die Enolisierung trat somit bereits wie beim Dibenzoylcarbinol in schwach saurer Lösung auf. Sie unterschied sich nur in der Geschwindigkeit:
$AgNO_3$-Lösungen wurden vom Dibenzoylcarbinol bei p_H 3 und 4 etwas rascher reduziert als vom α-Diketon. Bei Zugabe von Bleiacetat/Eisessig/Silbernitrat zur methanolischen Lösung der beiden Diketone reduzierte das ß-Diketon das Silberion momentan, während mit dem α-Diketon erst nach 20 min Braunfärbung auftrat. Das ist verständlich, da die Aktivierung des H-Atoms zwischen den beiden Karbonylgruppen beim ß-Diketon stärker ist als die Aktivierung durch eine α-Diketongruppierung.

Die UV-Spektren der beiden Carbinole sind, wie zu erwarten war, sehr ähnlich. Beim 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) tritt die Inflexion bei 330 mμ jedoch weit schwächer auf. Dies steht im Einklang mit den oben erwähnten Reaktionen des α-Diketons. Die Enolisierungstendenz ist weniger stark ausgeprägt.

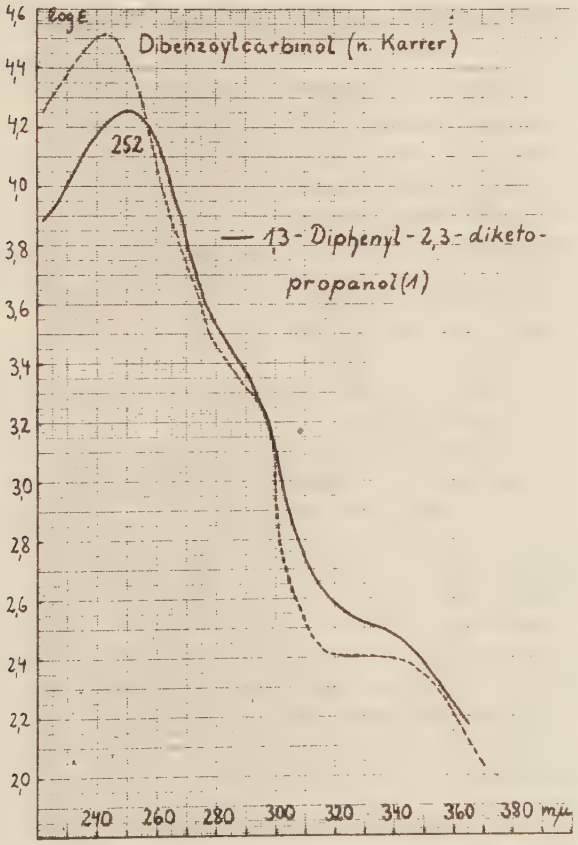
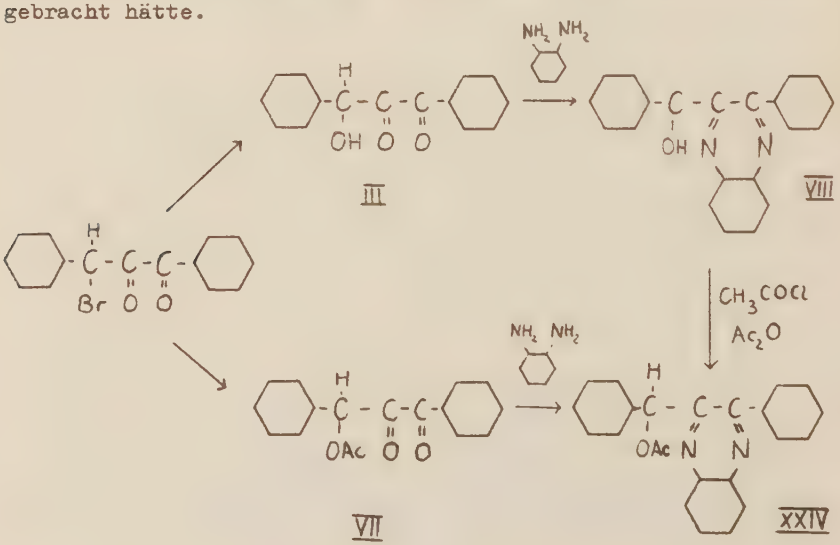


Abb. 4
1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) in Aethanol
$c = 13{,}71 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Zum Schluß dieses Kapitels muß noch eine Reaktion erwähnt werden, die beweist, daß es sich bei der aus der Lösung des 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanols mit o-Phenylendiamin erhaltenen Verbindung wirklich um das Chinoxalinderivat VIII handelte.

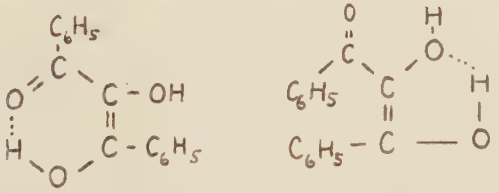
Es war bereits erwähnt worden, daß das Polymerisat schlecht löslich ist. Nach dem Schmelzen löst es sich mit gelber Farbe in den üblichen Lösungsmitteln wie Aether, Benzol, Methanol. Aus methanolischer Lösung konnten wir in vorhergehender Arbeit mit o-Phenylendiamin das Chinoxalinderivat VIII erhalten. Ciganek war es bereits vorher gelungen, das Chinoxalinderivat des 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanolacetats(1) (XXIV) herzustellen.

Um den Kreis zu schließen, setzten wir das Chinoxalin VIII mit Acetylchlorid in Essigsäureanhydrid 0,5 h bei 50° um. Papierchromatographisch ließ sich nun eindeutig das Chinoxalin des Acetats nachweisen. Eine Aufarbeitung der Reaktionslösung unterblieb aus Zeitmangel, da sie keine weiteren Aufschlüsse gebracht hätte.



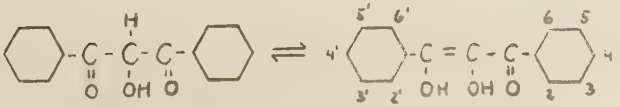
G) Bisher bekannte kernsubstituierte Diphenylreduktone bzw. Dibenzoylcarbinole.

In den vorigen Kapiteln wurde über die Instabilität des Diphenylreduktons berichtet, das ja nach Eistert und Euler[13] im festen Zustand oder in neutralen Lösungen nicht existenzfähig ist, da eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines Endiols, die Möglichkeit sich durch Chelatbildung zu stabilisieren, hier nicht gegeben ist. Vom Diphenylredukton läßt sich im Modell weder ein Sechsring- noch ein Fünfringchelat aufbauen, weil die beiden Phenylringe das Entstehen koplanarer Chelatringe sterisch behindern.



Es stellt sich nun die Frage, durch welche Substituenten eine Enolisierungstendenz des Carbinols vergrößert und somit eine Stabilisierung der Reduktonform erreicht wird.
In einer Reihe von Arbeiten untersuchten Karrer und Mitarbeiter[5,31,32] den Einfluß der p,p' Substitution auf das Gleichgewicht zwischen ß-Diketon- und Reduktonform. Aber weder durch Chlor-, noch durch Methyl- oder Methoxylsubstitution konnten Substanzen erhalten werden, die sich in saurer oder neutraler, ungepufferter Lösung mit Jod titrieren ließen. Nur in abgepufferter Lösung wurde ein Jodverbrauch festgestellt.

p,p'-Dichlor	50 % Endiolat	Bestimmung: Jodometrisch bei normaler Titrationsgeschwindigkeit in auf p_H 7 abgepufferter Lösung.
p,p'-Dimethyl	18 % Endiolat	
p,p'-Dimethoxy	12 % Endiolat	



Erst durch Einführung von 3 Methylgruppen in symmetrischer Anordnung (2,4,6) erhielten Barnes und Mitarbeiter die ersten Substanzen, die sich in saurer Lösung mit Jod oxydieren ließen, also zumindest zum Teil als Reduktone vorlagen.

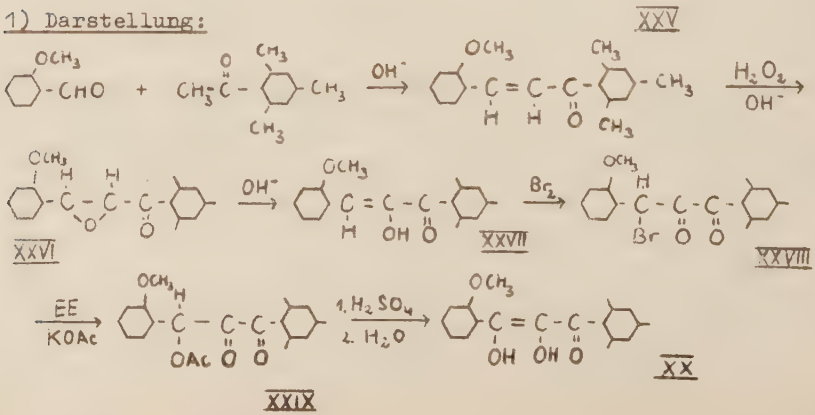
Substitution	Autoren	Endiolgehalt
2,4,6-Trimethyl	Barnes u. Green[33]	37 %
2,4,6-Trimethyl-2'-Methoxy	Barnes u. Lucas[34]	gibt Reduktonreaktionen, keine quant. Angaben.
2,4,6-Trimethyl-4'-Methoxy	Barnes u. Delaney[35]	gibt Reduktonreaktionen, keine quant. Angaben.

Außerdem wurde von Hudson und Walton[36] das Auftreten eines 2,2'-Dimethyl-4,4'-dimethoxydiphenylreduktons erwähnt, dessen Existenz aber nicht gesichert ist.

Es war nun unsere Aufgabe im 2. Teil dieser Arbeit, wenigstens einesder beiden von Barnes synthetisierten, aber noch nicht quantitativ erfaßten Reduktone erneut darzustellen, um ihren Reduktongehalt zu bestimmen und ihre Eigenschaften kennenzulernen. Wir wählten die 2'-Methoxy-2,4,6-trimethyl-Verbindung, da sie nach den Literaturangaben relativ stabil sein sollte.

H) Darstellung und Eigenschaften des α-(o-Methoxyphenyl)-β-mesitoylacetylenglykols (XX).

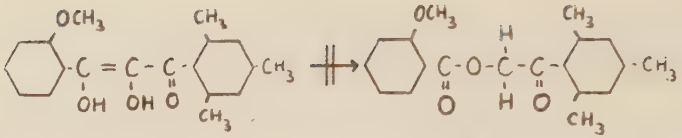
1) Darstellung:



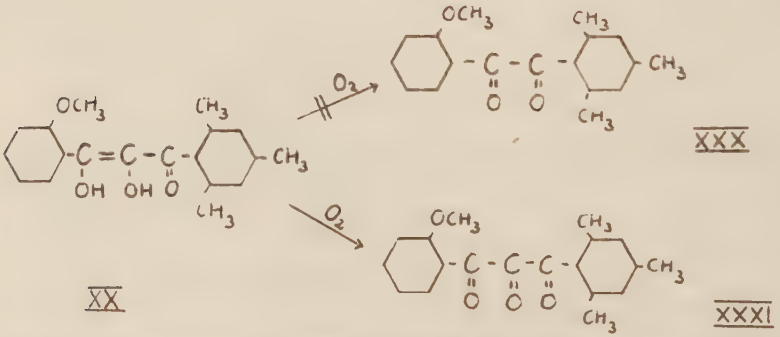
Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Barnes und Lucas[34]. Aus dem o-Methoxybenzaldehyd und Acetylmesitylen entsteht im alkalischen Milieu das o-Methoxybenzalacetomesitylen (XXV), das mit H_2O_2 und Alkali in das Aethylenoxid (XXVI) übergeht. Durch Erhitzen mit Natronlauge tritt Umlagerung ein. Das entstehende Enol des o-Methoxybenzylmesitylglyoxals (XXVII) ist im Gegensatz zum α-Hydroxybenzalacetophenon stabil. Es läßt sich in Tetrachlorkohlenstoff bromieren. Aus dem Brom-α-diketon (XXVIII) erhält man das Acetat des 1-(o-Methoxyphenyl)-3-mesityl-2,3-diketopropanols(1) (XXIX), das in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die orangerote Lösung gibt man unter Stickstoff auf Eis, schüttelt kräftig, läßt über Nacht im Eisschrank stehen, nutscht ab, wascht, trocknet und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.
Diese letzte Stufe brachte Schwierigkeiten. Beim Abnutschen selbst unter einer Stickstoffbrause verfärbte sich das im Reinzustand farblose Redukton durch Oxydation. Wir konstruierten daher eine Apparatur, die das Abnutschen wie das Trocknen unter N_2 erlaubte und gelangten so zu einem reinweißen Produkt.

2) Eigenschaften:

Das α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol ist eine farblose Substanz, deren Schmelzpunkt schon von Barnes mit 105° angegeben wurde. Beim Versuch, die Substanz durch Sublimation zu reinigen, erhielten wir bei ca. 100° im Wasserstrahlvakuum farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 150°, die sauer reagierten.
Sie erwiesen sich identisch mit der auf anderem Weg hergestellten Mesitylencarbonsäure[37].
Mischschmelzpunkt: F = 150°.
Selbst 6 Tage über P_2O_5 getrocknetes Redukton ergab beim Sublimieren die obengenannte Säure. Der Mechanismus ist nicht bekannt.
Bei der Einwirkung von Natriumbikarbonat auf das Redukton sollte man einen dem Phenacylbenzoat entsprechenden Ester erwarten:



Bei der Einwirkung des Bikarbonats über Nacht konnte am anderen Morgen durch Oxydation entstandenes Triketon isoliert werden. Außerdem entstanden o-Methoxybenzoesäure, sowie Mesitylencarbonsäure, wahrscheinlich durch Spaltung.
Der gesuchte Ester wurde nicht gefunden.
Bemerkenswert ist das Verhalten des Reduktons gegenüber Luft und Oxydationsmitteln. An der Luft tritt Autoxydation schon nach wenigen Minuten auf, sichtbar an einer durchgreifenden Gelbfärbung. Feuchte Produkte oxydieren sich dabei weit schneller als trockene, die oft stundenlang farblos bleiben. Barnes gab als Oxydationsprodukt das 2'-Methoxy-2,4,6-trimethylbenzil (XXX) an, wobei es gleich blieb, ob das Redukton mit Luftsauerstoff, Jod, Tillmanns Reagenz oder $FeCl_3$ oxydiert wurde. Wir hingegen fanden das noch nicht bekannte o-Methoxyphenylmesityltriketon (XXXI) als Oxydationsprodukt des Reduktons:



Als wir versuchten, dieses Triketon durch Oxydation des Reduktons mit Silberoxid herzustellen, erhielten wir ein farbloses bis hellgelbes Produkt, das sich aus Methanol umkristallisieren ließ. Smp: 118 - 120°. Nach dem IR-Spektrum, sowie nach der CH-Analyse handelte es sich um das noch unreine Disilbersalz des Reduktons. Eine Reindarstellung gelang nicht,

da sich beim Umkristallisieren immer wieder Silber abschied, was einer Zersetzung gleichkam.
Aus Zeitmangel wurden keine weiteren Versuche zur Reindarstellung der Substanz unternommen. Eine analysierte Probe gab folgende Werte:

Einwaage: 4,630 mg CO_2: 7,641 mg H_2O: 1,702 mg
C:45,04 % H: 4,11 %
Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4Ag_2$ (526,09) C:43,37 % H: 3,45 %

Titrationen des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols mit Jod.

Das farblose, im Hochvakuum getrocknete Redukton ergab durch Titration mit Jod einen Reduktongehalt von 81 %. Einen etwas höheren Gehalt von 83,7 % konnten wir erhalten, wenn das eingewogene Acetat (XXIX) mit conc. H_2SO_4 hydrolysiert und der Reduktongehalt dieser schwefelsauren Lösung bestimmt wurde. Trotz häufiger Wiederholung konnten nach beiden Methoden keine höheren Reduktonwerte erhalten werden.
So muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß Barnes und Green beim α-Phenyl-ß-mesitoylacetylenglykol im sauren, ungepufferten Milieu nur 37 % Redukton mit Jod titrieren konnten. Im Bikarbonatalkalischen war jedoch eine quantitative Titration des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols mit Jod möglich.

UV-Spektren.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen noch die UV-Spektren des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols in Alkohol und conc. Schwefelsäure gebracht werden.

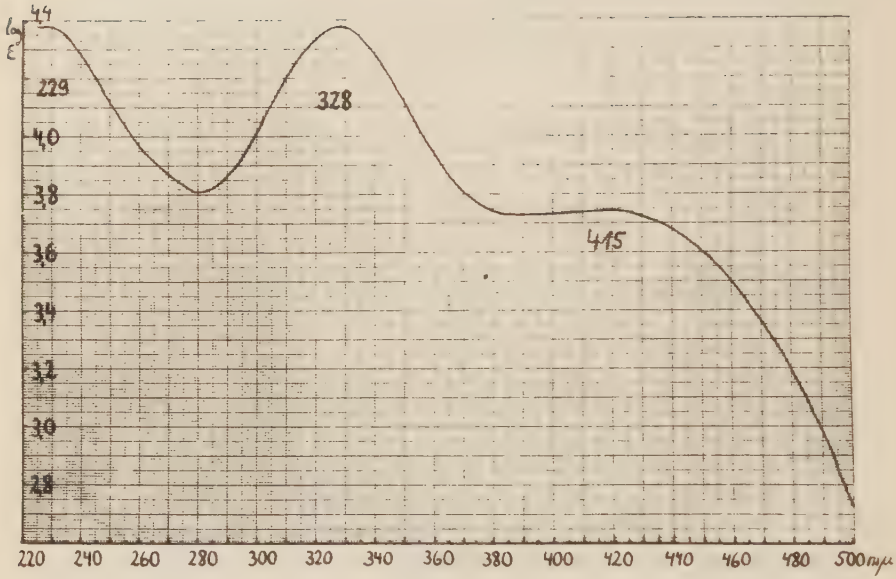


Abb. 5

α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol
in conc. H_2SO_4
$c = 11{,}77 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Das Redukton ergibt in conc. Schwefelsäure ein ähnliches Bild wie das Dibenzoylcarbinol. Das Maximum bei 415 mμ entspricht dem Gesamtsystem des Oxoniumkations. Ein Vergleich mit dem unsubstituierten Reduktoniumion (419 mμ) ergibt eine kaum ins Gewicht fallende Verschiebung. Über die anderen Banden gilt das auf Seite 26 Gesagte.

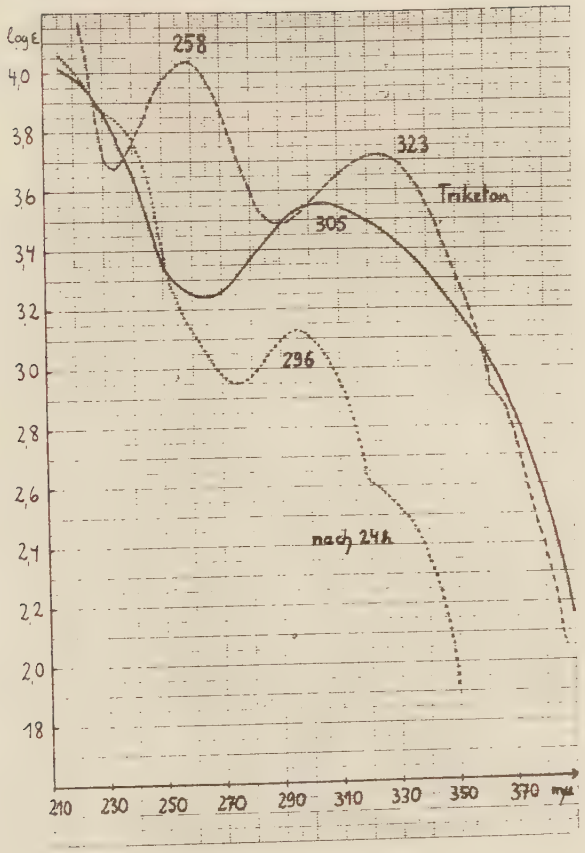


Abb. 6

——— α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol in Aethanol; c = 2,147 . 10^{-4} Mol/l

..... nach 24 Stunden

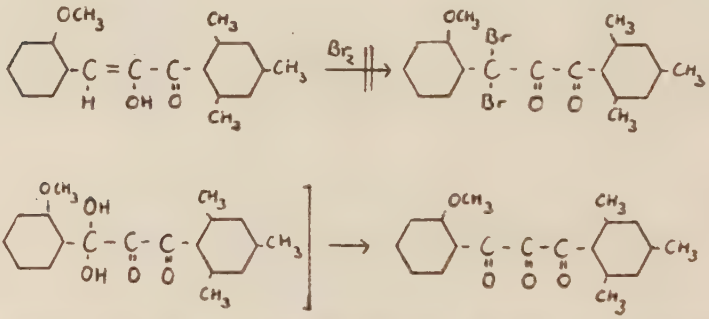
- - - - o-Methoxyphenylmesityltriketon in Aethanol; c = 13,7 . 10^{-5} Mol/l

Die Zuordnungen in Alkohol sind wieder eindeutig. Die Bande bei 305 mμ entspricht der Doppelbindung des Reduktons. Nach 24 Stunden wurde eine zweite Aufnahme gemacht. Es zeigt sich eine Intensitätsverringerung, die durch die langsame Autoxydation bedingt ist. Die Inflexionsstelle bei 320 mμ zeigt bereits eine dem Oxydationsprodukt eigene Bande.

I) Das o-Methoxyphenylmesityltriketon.

Über diese Verbindung soll ein eigenes Kapitel berichten. Zuerst versuchten wir Darstellungswege, die nicht das Reduktion als Ausgangsmaterial hatten.

1) Dibromierung des Enols des o-Methoxybenzyl-mesitylglyoxals und Verseifung des Dibromproduktes.

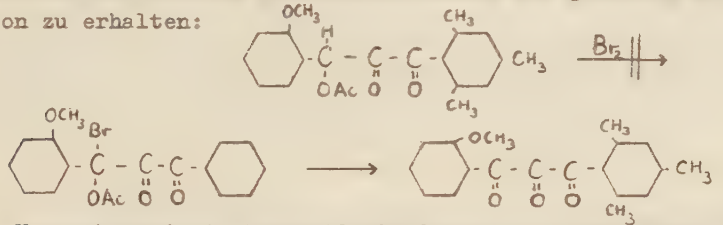


Der Reaktionsverlauf sollte analog der Bildung des Diphenyltriketons aus Dibenzoylmethan erfolgen. Jedoch bereits die erste Stufe reagierte nicht in unserem Sinne. Sie wurde in CCl_4 durchgeführt. Trotz Erhitzens unter Rückfluß wurde das Brom nicht quantitativ aufgenommen. Wir erhielten das Monobromderivat. Dieses ist nicht enolisiert; das zweite H-Atom wurde nicht substituiert.

2) Bromierung des Acetats des 1(o-methoxyphenyl)-3-mesityl-2,3-diketopropanols(1).

Da das Acetat teilweise enolisiert ist, erwarteten wir eine Bromierung. Ähnlich wie das bromierte Dibenzoylcarbinolacetat Acetylbromid abspaltet und in das Diphenyltriketon übergeht,

erhofften wir aus dem bromierten Produkt das gesuchte Triketon zu erhalten:



Der Versuch wurde in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Das Brom war nach 21 Stunden quantitativ aufgenommen worden, trotzdem ergab das Papierchromatogramm, daß noch große Mengen Ausgangsmaterial vorhanden waren. Auch durch nochmalige Bromzugaben konnten wir die Verbindung nicht erhalten.

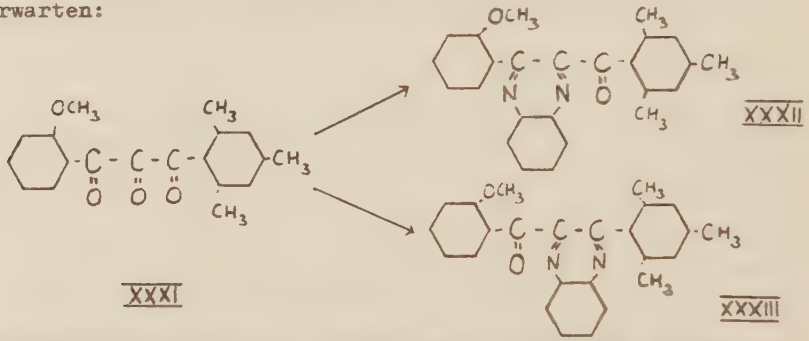
3) Oxydation des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols.

Da die Wege a und b versagt hatten, versuchten wir durch Oxydation des Reduktons zum Triketon zu gelangen.
Die Oxydation mit Ag_2O brachte nicht das gewünschte Ergebnis (s.S.36). Mit Jod wurde das Triketon nur erhalten, wenn kein Überschuß zugegeben und in Wasser gearbeitet wurde. So fiel das Triketon, das wasserunlöslich ist, in gelben Kristallen an. In Methanol verlief die Reaktion anders. Nach der Jodzugabe wurde das Lösungsmittel bei 50° abgezogen, das gebildete Jod im Hochvakuum bei 80° wegsublimiert und der Rückstand in wenig Methanol/H_2O gelöst. Die ausfallenden Kristalle entpuppten sich als Mesitylencarbonsäure. Durch die gebildete Jodwasserstoffsäure hatte sich das Triketon zersetzt.
Die beste Methode zu seiner Darstellung blieb die Luftoxydation des Reduktons. Nach Auflösung in Methanol setzten wir die Substanz einige Tage der Luft aus, zogen das Methanol ab und erhielten gelbe Kristalle, die nach Umkristallisation aus Cyclohexan und Methanol bei 114° schmolzen. Leider ergaben sich bei der C-H Analyse trotz öfterer Wiederholung Differenzen des C-Wertes von 0,42 % gegenüber der Theorie. Um ganz sicher zu gehen, daß es sich trotzdem um das Triketon handelte, wurde mit o-Phenylendiamin das Chinoxalinderivat hergestellt.

Es handelte sich dabei um eine papierchromatographisch einheitliche Substanz vom Schmelzpunkt 172 - 173°, deren Elementaranalyse gute Übereinstimmung mit der Theorie ergab. Somit ist die Existenz des Triketons gesichert.

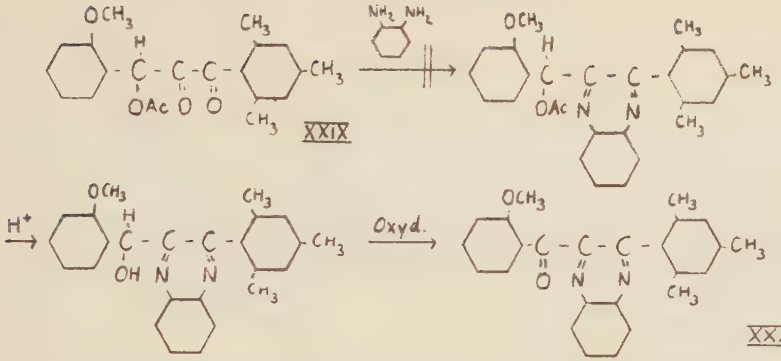
K) Über das Chinoxalinderivat aus dem o-Methoxyphenyl-mesityltriketon mit o-Phenylendiamin.

Als nächstes Problem war die Konstitution des Chinoxalinderivates aufzuklären. Bei der Reaktion des Triketons mit o-Phenylendiamin sind theoretisch zwei Chinoxaline zu erwarten:



XXXI XXXII XXXIII

Die Reaktion lieferte ein einheitliches Produkt. Die Konstitution wurde folgendermaßen aufgeklärt.
Versuche, die o-Methoxybenzoyl- bzw. die Mesitoylgruppierung vom Chinoxalin abzuspalten, schlugen fehl. In 2n methanolisch-butanolischer KOH trat nach 3,5 h Rückfluß keine der beiden Säuren auf. Auch aus Ansätzen, die 2h mit konz. und halbkonz. Schwefelsäure erhitzt wurden, konnte durch eine anschließende Wasserdampfdestillation keine der beiden infrage kommenden Säuren nachgewiesen werden.
So versuchten wir einen anderen Weg. Theoretisch hofften wir, über das Acetat XXIX zu einem konstitutionell geklärten Chinoxalin zu gelangen:



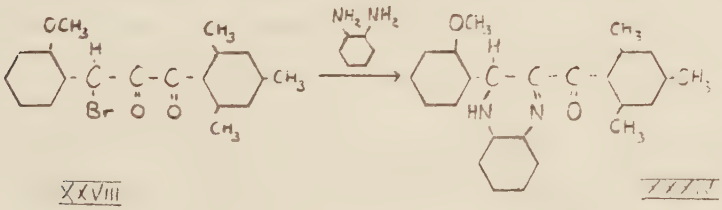
XXIX

XXXIII

Doch schon der erste Reaktionsschritt war nicht durchzuführen. Es ist eine sterische Hinderung durch die Trimethylsubstitution anzunehmen. Das Acetat bildete in der Kälte kein Chinoxalin, während nach 2 h Kochen am Rückfluß das Chinoxalinderivat des Triketons auftrat. Durch die Basizität des o-Phenylendiamins verseifte das Acetat, das Reduktон oxydierte sich und das Triketon reagierte mit dem Diamin.

Trotz dieses negativen Ergebnisses wurde versucht, aus dem konstitutionell gesicherten Bromdiketon XXVIII zum Chinoxalinderivat zu gelangen.

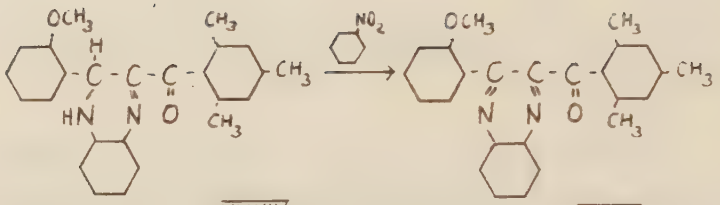
Bei Zugabe von o-Phenylendiamin zur methanolischen Lösung trat sofort eine tiefe Rotfärbung auf. Die tiefroten Kristalle, die aus konzentrierten Lösungen nach einiger Zeit ausfielen, erwiesen sich als das bisher unbekannte 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalin (XXXIV):



XXVIII

XXXIV

Zur Dehydrierung kochten wir die Substanz am Rückfluß in gereinigtem Nitrobenzol. Auf dem Papierchromatogramm konnte nun eindeutig die Identität der dehydrierten Verbindung mit dem Chinoxalinderivat des Triketons nachgewiesen werden, dessen Konstitution somit aufgeklärt war.



XXXIV XXXII

Wie zu erwarten war, ist die dem Mesityl benachbarte Carbonylgruppe sterisch behindert, so daß der Angriff des o-Phenylendiamins nur an den beiden anderen Karbonylen stattfinden konnte.

L) Versuche zur Darstellung des Dimethylaethers des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols.

Zum Schluß dieser Arbeit versuchten wir noch den Dimethylaether des kernsubstituierten Diphenylreduktons zu synthetisieren. Als Verfahren kam das der Herstellung des Diphenylreduktondimethylaethers analoge Verfahren mit Dimethylsulfat und Alkali zur Anwendung.

1) Versuch der Darstellung aus dem Acetat des 1-(o-Methoxyphenyl)-3-mesityl-2,3-diketopropanol(1) mit Dimethylsulfat und KOH.

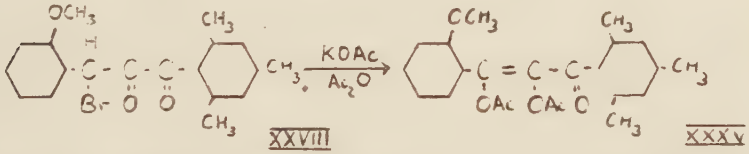
Das Acetat wurde in Methanol gelöst, mit einem dreifachen Überschuß an Dimethylsulfat versetzt und durch langsames Zutropfen von methanolischer KOH umgesetzt.
Nach der Aufarbeitung bekamen wir gelbe Kristalle, die aus o-Methoxyphenyl-mesityltriketon bestanden. Nebenbei konnte

das von Barnes als Oxydationsprodukt des Reduktons erhaltene 2-Methoxy-2', 4', 6'-trimethylbenzil (XXX), sowie Mesitylencarbonsäure und o-Methoxybenzoesäure erhalten werden. Auf dem Papierchromatogramm wurde kein weiterer Fleck entdeckt, der mit dem kernsubstituierten Reduktondimethylaether identisch sein konnte.

2) Versuch der Darstellung des Diaethers aus dem Diacetat des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols (XXXV).

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah nach Barnes und Lucas[34] aus dem Bromdiketon XXVIII mit Kaliumacetat/Essigsäureanhydrid unter Kochen am Rückfluß.



XXVIII XXXV

Die Reaktionszeiten (Barnes: 1,5 h) mußten jedoch wie bei der Darstellung des Diphenylreduktondiacetats verkürzt werden, da bereits nach 45 min Schwarzbraunfärbung auftrat. Nach einer Reaktionszeit von 35 min konnten befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

b) Umsetzung mit Dimethylsulfat und Lauge.

Das Diacetat wurde in Methanol gelöst und mit einem dreifachen Überschuß an Dimethylsulfat versetzt. Die methanolische Kalilauge tropften wir sehr langsam zu. Aufarbeitung wie unter 1). Das resultierende gelbe Öl konnte auch hier nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Chromatogramm zeigte

die gleichen Substanzflecke wie bei 1). Die Darstellung des Dimethylaethers des kernsubstituierten Reduktons ist somit bisher nicht gelungen.

M) Infrarot-Spektren.

Es sind hauptsächlich Verbindungen mit Reduktonstruktur gemessen worden. Außerdem wurden die Infrarot-Spektren neu hergestellter Substanzen aufgezeichnet und ausgewertet. Die Derivate der 1,3-Diphenyldiketopropanole, sowie diese Alkohole selbst, werden an dieser Stelle nicht mehr besprochen. Als Einheiten dienten die in der Literatur üblichen Wellenzahlen pro cm = Kaiser (K). Zahlen in eckigen Klammern geben die Vergleichswerte nach L.J. Bellamy[39,40] an.

1) Benzalacetophenon.

KBr-Preßling

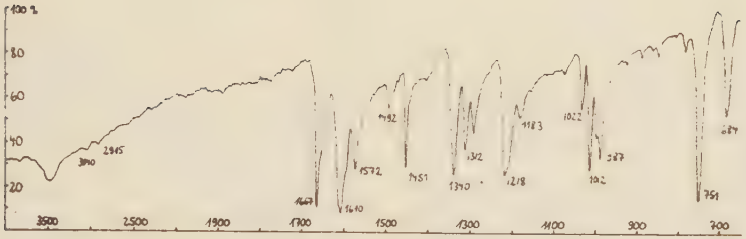


Abb. 7

3040 K	C-H Valenzschwingung	[nahe 3030 K]
1667 K 1610 K	siehe Zusammenfassung	
als Schulter auf 1610 K	C=C Ringschwingung	[1600±5 K]
1572 K	C=C "	[nahe 1580 K]
1492 K	C=C "	[nahe 1500 K]
1451 K	C=C "	[1439-1470 K]
1312 K	C-H Rocking (trans CH=CH)	[1295-1310 K]
1218 K	charakt. Ketonfrequenz	[1075-1225 K]
1183 K	Monosubstitution (aromat.)	[1125-1175 K]
1022 K	" "	[1000-1070 K]
751 K	C-H Wagging (aromat.)	[730- 770 K]
684 K	C-H Wagging "	[690- 715 K]

Es ist hier die intensitätsstarke Aromatenbande bei 1572 K zu erwähnen, die erst bei Konjugation des Benzolkerns mit CO oder C=C deutlich hervortritt. Im Falle des Benzalacetophenons scheint besonders starke Resonanz aufzutreten, da keinerlei Nebengruppen störende Einflüsse ausüben.

2) 1,3-Diphenylreduktondiacetat.

KBr-Preßling

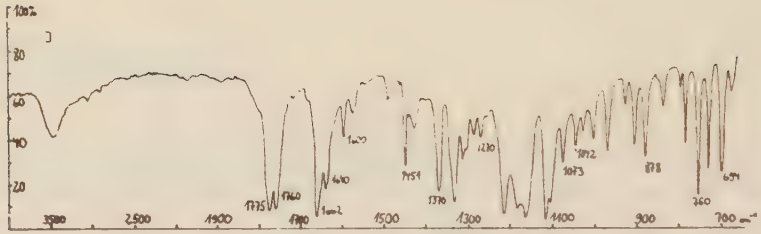


Abb. 8

3060 K	C-H	Valenzschwingung (aromat.)	[nahe 3030 K]
2925 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[nahe 2960 K]
1775 K 1760 K	C=O	Valenzschwingung (Estercarbonyl)	[1745-1770 K]
1662 K 1640 K	siehe Zusammenfassung		
1600 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1578 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1492 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1451 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1430 K	C-H	Deformationsschwingung ($C-CH_3$ asymm.)	[1431 K]
1370 K	C-H	" ($C-CH_3$ symm.)	[1370-1380 K]
1226 K	charakterist. Karbonylfrequenz		[1075-1225 K]
1186 K	C-O	Valenzschwingung (Endiolacetat)	nicht gesichert
1167 K	C-O	"	nicht gesichert
1025 K	Monosubstitution (aromat.)		[1000-1070 K]
750 K	C-H	Wagging (aromat.)	[730- 770 K]
694 K	C-H	Wagging (aromat.)	[690-715 K]

Die Differenz von 14 K in der Valenzschwingung der Estercarbonyle ist wohl auf einen Wechselwirkungseffekt zwischen dem Esterkarbonyl an C_2 und dem C_3-Karbonyl zurückzuführen. In der Literatur wird von einer Bandenverschiebung um 10 K nach kürzeren Wellen berichtet[41,42].

3) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether.

KBr-Preßling

Abb. 9

3020 K	C-H	Valenzschwingung (aromat.)	[nahe 3030 K]
2915 K 2830 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[2960 K 2870 K]
1640 K 1611 K	siehe Zusammenfassung		
1599 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1571 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1493 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1450 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1257 K	C-O	Valenzschwingung C-O-R	[1230-1270 K]
1218 K		charakterist. Ketonfrequenz	[1075-1225 K]
1020 K		Monosubstitution (aromat.)	[1000-1070 K]
750 K	C-H	Wagging (aromat.)	[730- 770 K]
700 K	C-H	Wagging (aromat.)	[690- 715 K]

4) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether (Isomerengemisch).

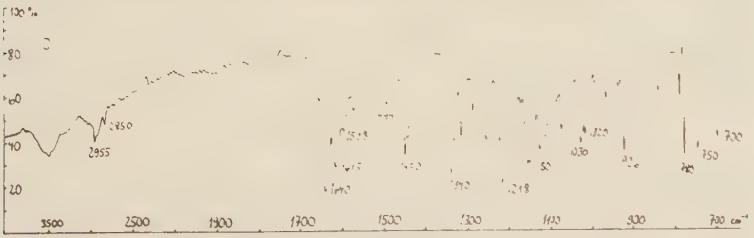


Abb. 10

Das Spektrum kann als identisch angesehen werden bis auf die Bande bei 1611 K, die hier etwas anders geformt und nach 1615 K verschoben ist.

5) 1-(o-Methoxyphenyl)-1-brom-3-mesitylpropandion(2,3).

KBr-Preßling

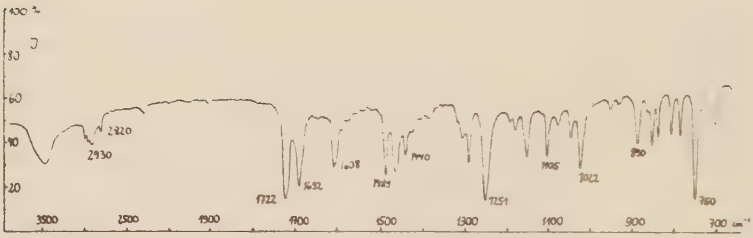


Abb. 11

2970 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[2962±10 K]
2930 K 2820 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[2872±10 K, bei benachbarter Doppelbind. wurde Duplettstruktur beobachtet, dessen Mittelwert obigem Wert entsprach.]
1722 K	C=O	Valenzschwingung (aliphat.)	[CO-CBr 1725-1745 K]
1692 K	C=O	Valenzschwingung (Arylkonjugat.)	[1680-1700 K]
1608 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1489 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1466 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1440 K	C-H	Deformationsschwingung(C-CH_3asymm.)	[1450±20 K]
1251 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1180 K	C-H	(aromat.) 1,2-Substitution	[1175-1225 K]
1105 K	C-H	" "	[1090-1125 K]
1048 K 1022 K	C-H C-H	" " " "	[1000-1070 K 2 Banden]
890 K	C-H	Wagging " 1 freies H-Atom	[860- 900 K]
750 K	C-H	Wagging " 4 benachbarte H	[735- 770 K]

Eigenartig ist hier die Verschiebung der Aromatenbande von 1600 auf 1608 K, die nicht erklärt werden kann. Außerdem ist durch die fehlende C=C Konjugation die zweite Aromatenbande bei 1780 K kaum zu sehen.

6) α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylaethylen.

KBr-Preßling

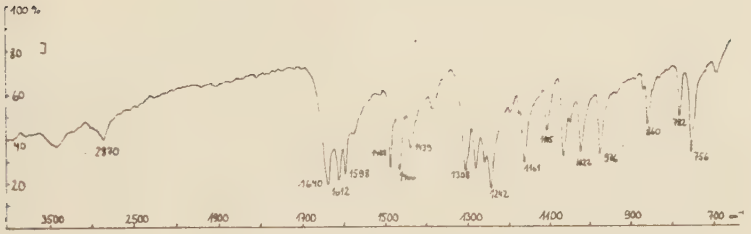


Abb. 12

2870 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[2872±10 K
1640 K 1612 K	siehe Zusammenfassung		
1598 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1578 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1488 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1466 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1439 K	C-H	Deformationsschwingung(C-CH_3asymm.)	[1450±20 K]
1308 K	C-H	Rocking (trans CH=CH)	[1295-1310 K]
1242 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1105 K	C-H	(aromat.) 1,2-Subst.	[1090-1125 K]
1048 K 1022 K	C-H	" " " "	[1000-1070 K 2 Banden]
860 K	C-H	Wagging " 1 freies H-Atom	[860- 900 K]
756 K	C-H	Wagging " 4 benachbarte H	[735- 770 K]

7) Enol des o-Methoxybenzylmesitylglyoxals.

KBr-Preßling

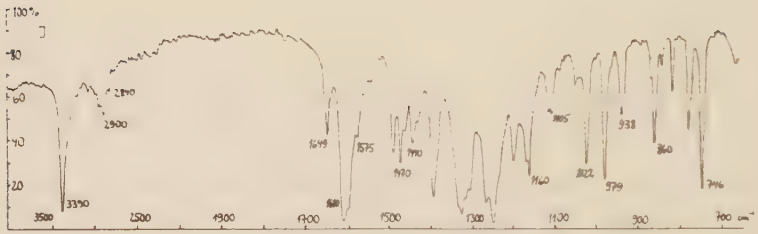


Abb. 13

3390 K	O-H	Valenzschwingung	Da die Bande äußerst scharf erscheint, kann im Festzustand keine Chelatation angenommen werden.
3070 K	C-H	Valenzschwingung (aromat.)	[nahe 3030 K]
2965 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	[2962±10 K]
2900 K 2840 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	s.S.50
1649 K 1610 K	siehe Zusammenfassung		
1600 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1575 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1489 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1470 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1440 K	C-H	Deformationsschwingung(C-CH_3 asymm.)	[1450±20 K]
1248 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1105 K	C-H	(aromat.) 1,2-Subst.	[1090-1125 K]
1040 K 1022 K	C-H C-H	" "	[1000-1070 K] 2 Banden
860 K	C-H	Wagging " 1 freies H-Atom	[860- 900 K]
746 K	C-H	Wagging " 4 benachbarte H	[735- 770 K]

8) o-Methoxyphenyl-mesityltriketon.

KBr-Preßling

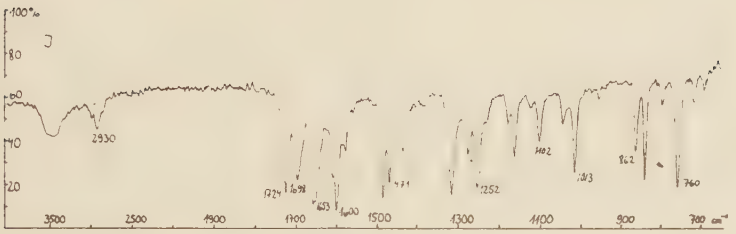


Abb. 14

1724 K	C=O	Valenzschwingung (aliphat.)	[CO-CO 1710-1730 K]
1698 K	C=O	Valenzschwingung (Arylkonjugat.)	[1680-1700 K]
1659 K	C=O	Valenzschwingung "	[1680-1700 K]
1600 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1580 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1488 K	C=C	"	[1475-1525 K]
1471 K	C=C	"	[1439-1470 K]
1440 K	C-H	Deformationsschwingung($C-CH_3$ asymm.)	[1450±20 K]
1252 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1102 K	C-H	(aromat.) 1,2-Subst.	[1090-1125 K]
1041 K 1013 K	C-H	" "	[1000-1070 K 2 Banden]
862 K	C-H	Wagging " 1 freies H-Atom	[860- 900 K]
760 K	C-H	Wagging " 4 benachbarte H	[735- 770 K]

Hier ist die sehr tiefliegende C=O Doppelbande bei 1653/1659 K zu erwähnen, für die in der Literatur keine Parallelen gefunden wurden; doch scheinen unsymmetrisch substituierte Triketone noch wenig untersucht worden zu sein.

9) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-chinoxalin.

KBr-Preßling

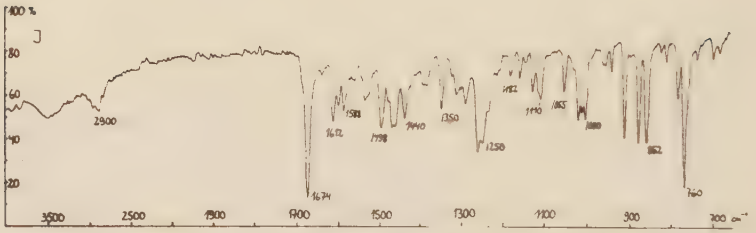


Abb. 15

2900 K 2840 K	C-H	Valenzschwingung (CH_3)	s. S.50
1674 K	C=O	Valenzschwingung	[Diarylketone 1660-1670 K]
1612 K			
1600 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1588 K	C=C	Ringschwingung	[nahe 1580 K]
1535 K			
1498 K	C=C	Ringschwingung	[1475-1525 K]
1470 K	C=C	Ringschwingung	[1439-1470 K]
1440 K	C-H	Deformationsschwingung(C-CH_3asymm.)	[1450±20 K]
1250 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1182 K	C-H	(aromat.) 1,2-Substitution	[1175-1225 K]
1110 K	C-H	aromatische 1,2-Substitution	[1090-1125 K]
1055 K 1020 K 1010 K 1000 K	C-H C-H C-H C-H	" " " "	[1000-1070 K (je 2 Banden)]
760 K	C-H	Wagging (Aromat.) 4 benachbarte H	[735- 770 K]

Hierbei sind die Zuordnungen im aromatischen Bereich zwischen 1530 und 1620 K nicht sicher. Es ist anzunehmen, daß die Bande bei 1612 K dem Chinoxalinring zuzuordnen ist, ebenso wie die verstärkte Aromatenbande bei 1588 K (Absorption von Pyrimidinen bei 1570 und 1610 K).

10) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalin.

in Nujol

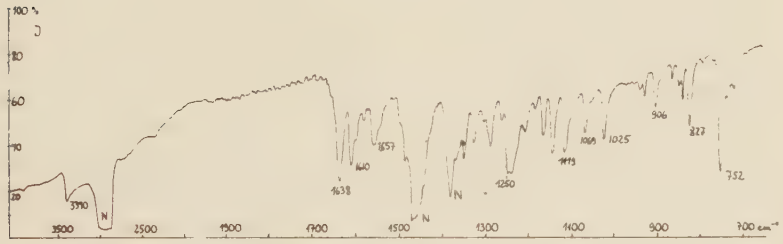


Abb. 16

N	Nujolbanden		
3340 K	N-H	Valenzschwingung	[3300-3500 K]
1638 K	C=O	Valenzschwingung	
1610 K	C=N	Valenzschwingung	nicht gesichert
1600 K	C=C	Ringschwingung	[1600±5 K]
1581 K	C=C	"	[nahe 1580 K]
1489 K	C=C	"	[1475-1525]
1250 K	C-O	Valenzschwingung (Arylaether)	[1230-1270 K]
1188 K	C-H	aromatische 1°,2-Substitution	[1175-1225 K]
1119 K	C-H	" "	[1090-1125 K]
1069 K }	C-H	" "	[1000-1070 K]
1025 K }	C-H	" "	[2 Banden]
867 K	C-H	Wagging (aromat.) 1 freies H-Atom	[860- 900 K]
752 K	C-H	Wagging (aromat.) 4 benachbarte H	[735- 770 K]

11) Unbekannte Substanz (wahrscheinlich Disilbersalz des Diphenylreduktons.

in Nujol

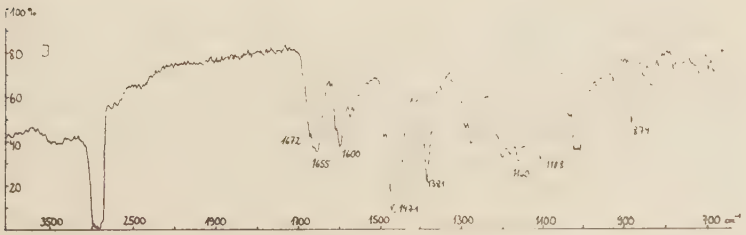


Abb. 17

Die Substanz zeigt keine 6-Ringchelatbildung, da sonst eine breite Bande zwischen 1550 und 1562 K auftreten müßte. Die Breite der Carbonylabsorption bei 1655-1673 K läßt ein 5-Ringchelat jedoch nicht ausgeschlossen erscheinen.

Zusammenfassend ist über die IR-Spektren zu sagen:
Die bei den KBr-Preßlingen immer auftretende schwache, aber breite Bande im OH-Gebiet ist auf einen Feuchtigkeitsgehalt im Kaliumbromid zurückzuführen. Selbst durch Kompensation des zweiten Strahls mittels eines substanzfreien KBr-Preßlings konnte diese Bande nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden. Bei auftretenden Zweifeln mußte eine Aufnahme in Nujol über die Anwesenheit einer substanzeigenen OH-Gruppe entscheiden.
Die Aussagen über das Spektralgebiet um 3000 K sind lückenhaft, da die Auflösung des NaCl Prismas in diesem Gebiet sehr gering ist. Sie sind jedoch für unsere Diskussion von geringer Bedeutung.
Die Charakterisierung des Diphenylreduktonsystems brachte erhebliche Schwierigkeiten, da Vergleichsspektren nicht vorhanden waren. Barnes und Pinkney[43] hatten bei ihrer Diskussion von 1,3-Diphenyldiketopropanderivaten keine Bande im Bereich von 1600-1750 k angegeben, die sie der C=C Bindung zuordneten, obwohl die Verbindungen enolisiert waren. Lediglich das Fehlen gewisser C=O Banden und das Auftreten von OH Absorptionen waren für eine Enolisation maßgebend. Nach diesen Autoren fehlt also eine C=C Bande im diskutierten Bereich. So ist die Zuordnung der 1610-1612 K Absorption für die C=C Bindung des Reduktonsystems äußerst problematisch. Hauptsächlich schon deshalb, weil eine, wenn auch etwas schwächere Bandenschulter bei 1610 K auch im Triketon zu sehen ist. Eine Zuordnung der Bande zum aromatischen System ist nicht wahrscheinlich, da die Aromatenabsorption bei 1600±5 K weiterhin in allen untersuchten Verbindungen zu sehen ist, und eine zusätzliche Bande in der Literatur an keiner uns bekannten Stelle beschrieben worden ist. So muß geschlossen werden, daß das konjugierte System Ph-C=C-CO-Ph durch zwei Banden charakteri-

siert ist. Ob man ihnen dabei C=O und C=C Funktion zuschreiben darf, ist fraglich; wenn ja, dann gehört die Absorption bei 1667 bzw. in der Nähe von 1640 K der C=O Gruppe an. Das ähnlich gebaute Nynhydrin-Redukton[44] weist zwei Banden bei 1740 und 1704 K auf, die die gleiche Interpretation zulassen. Die Gesamtabsorption bei kürzeren Wellen ist auf die Ringstruktur zurückzuführen.
Die Verschiebung der beiden Banden im Diphenylreduktondiacetat auf 1640 bzw. 1662 K ist zwar augenfällig, jedoch sind in der Literatur Wechselwirkungseffekte zwischen der Doppelbindung und dem Esterkarbonyl, sowie zwischen Esterkarbonyl und dem Karbonyl der Kohlenstoffkette beschrieben worden[41,42,45].

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Koflerblock bestimmt. Sie blieben unkorrigiert.

Für die Ausführung der Analysen sei Herrn Zankl an dieser Stelle herzlich gedankt.

A) Dibenzoylcarbinol.

Diese Vorschrift übernahmen wir aus der Diplomarbeit von E. Ciganek. Sie wird hier aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt, da sie bisher in der Literatur nicht erschienen ist. Die Ausbeute, sowie die Reaktionszeit wurden gemäß unseren Versuchen abgeändert.
4,10 g 1,3-Diphenyl-1-brompropandion(2,3) wurden in 30 ml 100 %iger Ameisensäure gelöst, über dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 2,8 g (dreifache äquivalente Menge) Natriumformiat in 20 ml Wasser tropfenweise versetzt. Nach halbstündigem Kochen in CO_2-Atmosphäre unter Rückfluß war das beim Zusatz der wässerigen Lösung ölig ausgefallene Bromdiketon vollständig in Lösung gegangen. Das Gemisch wurde in Eis/Kochsalz auf 0° abgekühlt, wobei es zu einer weißen, gallertartigen Masse erstarrte. Nach Zusatz von 50 ml Eiswasser filtrierten wir ab, wuschen den Rückstand mit Wasser neutral und trockneten ihn. Das Rohprodukt wurde in 6 ml kochendem Aceton gelöst und die Lösung über Petrolaether in einer Kühltruhe bei -20° über Nacht zum Kristallisieren gebracht. Die ausgeschiedenen farblosen Nadeln sammelten wir in einer vorgekühlten Nutsche, wuschen sie mit einem kalten Gemisch von 7 ml Aceton und 7 ml Petrolaether und trockneten sie im Vakuumexsikkator zunächst an der Wasserstrahlpumpe, dann im Hochvakuum.
Ausbeute: 2,02 g d.s. 62 % d.Th. F = 111°

B) 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1).

1,7 g gut getrocknetes Silberoxid wurde unter Rühren in kleinsten Portionen zu ca. 35 ml fester, zerstoßener, zweimal auskristallisierter Ameisensäure gegeben. Nachdem man eine halbe Stunde unter Lichtschutz weitergerührt hatte, zogen wir die überschüssige Ameisensäure und das gebildete Neutralisationswasser in der Kälte ab und gaben eine Lösung von 3 g

1,3-Diphenyl-1-brompropandion(2,3) in 80 ml absoluter Ameisensäure zu. Nach sechzehnstündigem Rühren unter Lichtschutz bei 20° wurde das ausgeschiedene AgBr abfiltriert, mit Ameisensäure gewaschen, mit warmer verdünnter Salpetersäure vom anhaftendem Silber befreit, getrocknet und gewogen (Lichtschutz). Es konnten 99 % des Broms als Silberbromid bestimmt werden.
Das Filtrat befreiten wir im Vakuum bei Raumtemperatur von der Ameisensäure und lösten es in Benzol. Das überschüssige Silberformiat war inzwischen ausgefallen und konnte abfiltriert werden. Die benzolische Lösung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung, dann zweimal mit $NaHCO_3$-Lösung, zum Schluß mit Wasser gewaschen und über Nacht mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Benzols hinterblieben 2,489 g eines gelben Öls, das sich nicht kristallisieren ließ. Es wurde mit 50 ml 0,1 n aethanolischer Salzsäure versetzt und 20 h unter Stickstoff stehen gelassen. Danach zogen wir im Vakuum die HCl ab, ließen den gelben Rückstand zwei Tage stehen und versetzten ihn dann mit Methylenchlorid. Das polymere 1,3-Diphenyl-2,3-diketopropanol(1) setzte sich ab (1,472 g) und wurde zweimal aus je 35 ml CH_2Cl_2 im Heißextraktor umkristallisiert. Eine anschließende Umkristallisation im Heißextraktor aus Aether war zwar sehr zeitraubend, aber nicht zu umgehen, um die Substanz halogenfrei zu erhalten.
Ausbeute 1,415 g d.s. 59,5 % d.Theorie F = 176°

$C_{15}H_{12}O_3$ (240,25)	C : 74,99 %	H : 5,03 %
Einwaage: 4,853 mg	CO_2: 13,363 mg	H_2O: 2,270 mg
Gefunden:	C : 75,15 %	H : 5,23 %

C) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether.

1) 1,3-Diphenylreduktondiacetat.

2,5 g Kaliumacetat wurden im Reaktionsgefäß geschmolzen und nach dem Abkühlen (unter Feuchtigkeitsausschluß) mit einer

Lösung von 5 g 1,3-Diphenyl-1-brompropanaion(2,3) in 25 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung hielten wir daraufhin 20 - 25 min bei 115°. Dabei soll sie gerührt oder doch zumindest gelegentlich geschüttelt werden. Sie verfärbte sich braun und wurde nach der angegebenen Zeit unter Rühren in 250 ml Eiswasser geschüttet . wobei sich eine halbfeste braune Masse abschied, die abgenutscht und getrocknet wurde. Nach dem Auflösen in Methanol kristallisierte in der Eisbox über Nacht eine gelbliche Substanz aus, die aus Methanol und Aethanol umkristallisiert wurde. Es resultierte ein fast farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 133°.

$C_{19}H_{16}O_5$ (324,32):	C : 70,36 %	H : 4,98 %	
Einwaage: 4,762 mg	CO_2: 12,301 mg	H_2O: 2,173 mg	
Gefunden:	C : 70,51 %	H : 5,10 %	

Anstelle des 1,3-Diphenyl-1-brompropanaions(2,3) können 1,3-Diphenyl-brompropanaion(1,3) oder Dibenzoylcarbinolacetat Verwendung finden.

2) 1,3-Diphenylreduktondimethylaether.

a) Darstellung des Isomerengemisches:

2,06 g 1,3-Diphenylreduktondiacetat wurden in 40 ml absolutem Aether und 40 ml absolutem Methanol gelöst und mit 3,5 ml Dimethylsulfat versetzt. Unter Wasserkühlung gaben wir daraufhin eine Lösung von 3 g NaOH in 20 ml wasserfreiem Methanol tropfenweise unter Rühren zu, wobei Rotfärbung auftrat. Durch Wasser und Aetherzugabe trennten wir die Reaktionslösung in zwei Schichten, aetherten die wässerige noch einige Male aus und schüttelten die gesammelten aetherischen Auszüge mit 0,5 n Natronlauge, bis letztere kaum mehr angefärbt wurde. Dabei verbrauchten wir ca. 1 l Lauge. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde der Aether abgezogen und danach im Hochvakuum bei 110° die letzten Spuren Benzoesäure und Feuchtigkeit abgezogen. Beim Abkühlen begann das grünlich-gelbe Öl zu kristallisieren (evtl. muß hierbei etwas Methanol zugesetzt werden).

Nach dem Umkristallisieren schmolz das nurmehr schwach grünlichgelbe Produkt bei 90°. Ausbeute: 396 mg a.s. 24 % d.Theorie

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,30)	C : 76,10 %	H : 6,01 %
Einwaage: 4,609 mg	CO_2: 12,803 mg	H_2O: 2,480 mg
Gefunden:	C : 75,81 %	H : 6,02 %

Papierchromatographisch gab die Substanz zwei Flecke, die den beiden cis-trans Isomeren angehören.

b) Darstellung der Reinsubstanz:

4 g 1,3-Diphenylreduktondiacetat wurden in 150 ml Methanol gelöst und mit 7 ml Dimethylsulfat versetzt. Dazu gaben wir tropfenweise unter Rühren 3 g NaOH in 25 ml Methanol. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben, nur daß die methanolische Lösung vor der Wasser/Aetherzugabe weitgehend im Vakuum eingeengt wurde. Aus dem Rohöl (1,067 g) kristallisierten 192 mg Festprodukt bei langsamer Abkühlung. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol (4 mal) erhielten wir eine fast farblose, papierchromatographisch einheitliche Verbindung vom Schmelzpunkt 92°.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,30)	C : 76,10 %	H : 6,01 %
Einwaage: 4,330 mg	CO_2: 12,080 mg	H_2O: 2,405 mg
Gefunden:	C : 76,14 %	H : 6,21 %

D) α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykol.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Barnes und Lucas[34]. Nur die letzte Stufe brachte Schwierigkeiten. Die Autoren lösten 4 g des Acetats des 1-o-Methoxyphenyl-3-mesityl-2,3-diketopropanols(1) in 50 ml conc. H_2SO_4. Die Lösung verfärbte sich dabei orangerot. Nach 30 min wurde sie unter N_2 auf Eis gegossen und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Ein hellgelbes Produkt setzte sich ab. Beim Abnutschen

selbst unter einer Stickstoffbrause verfärbte sich das im Reinzustand farblose Redukton. Beim Umkristallisieren lösten wir das Redukton in wenig Methanol, gaben Wasser zu und ließen in der Eisbox auskristallisieren. Um beim Absutschen und Trocknen Oxydation zu vermeiden, konstruierten wir folgende Apparatur:

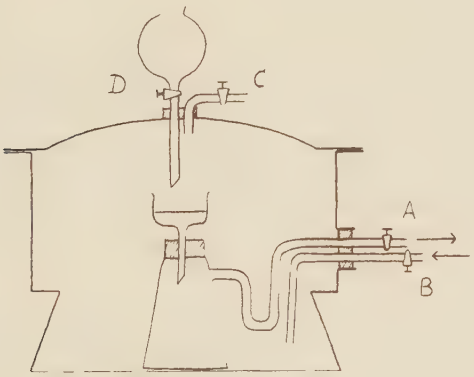


Abb. 18

Das Gerät bestand aus einem großen Exsikkator mit Tubus und durchbohrtem Deckel. Durch den Tubus führte die Vakuumleitung A zum Absaugen und die Stickstoffzuleitung B. Der Deckel enthielt das Entlüftungsventil C, sowie den Tropftrichter D. Nachdem der Exsikkator mit N_2 oder CO_2 gefüllt worden war, gaben wir das über Nacht ausgefallene Redukton unter einer Stickstoffbrause auf die Nutsche. Schließen des Deckels. Während des Absutschens wurde nachgereinigter Stickstoff durch B in die Apparatur bei geöffnetem Ventil C geblasen. Das Nachwaschen mit Aether geschah durch den hierfür bestimmten Tropftrichter D. Danach schlossen wir die Ventile bei A, C und D und evakuierten den Exsikkator bei B, um das Reduk-

ton zu trocknen (eine Evakuierung durch A ist zu langwierig). Bei laufender Wasserstrahlpumpe ist das Redukton in einigen Stunden trocken, wobei die Zwischenschaltung eines KOH-Röhrchens angebracht erscheint.
Nach 3 - 4maliger Umkristallisation und Aufarbeitung wie beschrieben, erhielten wir ein reinweißes Produkt vom Smp. 102 - 103°.

E) o-Methoxyphenyl-mesityltriketon.

Die beste Methode bildete die Luftoxydation des Reduktons. Nach Auflösung in Methanol setzten wir die Substanz zwei bis drei Tage der Luft aus, zogen das Lösungsmittel ab und erhielten gelbe Kristalle, die aus Cyclohexan und dann aus Methanol umkristallisiert wurden. Smp. 114°. Ausbeuten: 60 - 70 %.

$C_{19}H_{18}O_4$ (310,33)	C : 73,53 %	H : 5,85 %
Einwaage: 5,673 mg	CO_2: 15,198 mg	H_2O: 2,979 mg
Gefunden:	C : 73,11 %	H : 5,87 %

F) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenylchinoxalin.

475 mg des o-Methoxyphenyl-mesityltriketons wurden in ca. 6 ml Aethanol in der Hitze gelöst und mit einer warmen Lösung von ca. 500 mg o-Phenylendiamin in 5 ml Aethanol versetzt. In der Wärme erfolgte daraufhin Zugabe von 4 ml H_2O. Beim Abkühlen fielen 512 mg hellgelbe Kristalle aus, bei weiterer Wasserzugabe nochmals ca. 60 mg. Die Substanz ist in Alkohol nur wenig löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmolz sie bei 172 - 173°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

$C_{25}H_{22}O_2N_2$ (382,44) C : 78,51 % H : 5,80 % N: 7,33 %
Einwaage: 5,077 mg CO_2: 14,610 mg H_2O: 2,642 mg
Gefunden: C : 78,64 % H : 5,83 %

Einwaage: 5,804 mg V=0,392 ml N_2 t=23,0° p=727 Torr
Gefunden: N: 7,45 %

G) 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalin.

3,7 g 1-(o-Methoxyphenyl)-1-brom-3-mesitylpropandion(2,3) lösten wir in 20 ml Methanol und gaben 3 g o-Phenylendiamin zu. Die Reaktionslösung färbte sich tiefrot. Sie wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Am Morgen hatten sich 2,33 g dunkelrote Kristalle abgeschieden. Mit Wasser konnten weitere 1,33 g rotes Festprodukt ausgefällt werden. Umkristallisation aus Methanol. Smp. 145 - 146°. Ausbeute fast quantitativ.

$C_{25}H_{24}O_2N_2$ (384,46) C : 78,10 % H : 6,29 % N: 7,29 %
Einwaage: 4,190 mg CO_2: 12,017 mg H_2O: 2,401 mg
Gefunden: C : 78,27 % H : 6,41 %

Einwaage: 5,663 mg V=0,386 ml N_2 t=25° p=726 Torr
Gefunden: N: 7,48 %

H) Dehydrierung des 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenyl-3,4-dihydrochinoxalins.

Zur Dehydrierung kochten wir die Substanz am Rückfluß in gereinigtem Nitrobenzol. Bereits nach 0,5 Stunden wurde die Lösung tiefgelb. Nach weiteren 1,5 Stunden beendeten wir die Reaktion, destillierten das Nitrobenzol ab und nahmen den Rückstand in Chloroform auf.
Nun konnte papierchromatographisch nachgewiesen werden, daß der Rückstand aus dem 2-Mesitoyl-3-o-methoxyphenylchinoxalin bestand.

I) Versuch der Darstellung des Diphenylreduktons aus Dibenzoylcarbinol durch Auflösung in conc. H_2SO_4 und nachfolgender Ausfällung durch Eis.

Wir lösten Dibenzoylcarbinol in reiner konzentrierter Schwefelsäure, wobei eine orangerote Lösung entstand. Diese Lösung wurde nun unter starkem Rühren unter nachgereinigtem Stickstoff in Eis gegossen. Es schied sich eine halbfeste, gelbe Masse ab. Ciganek berichtet, daß diese Masse unter Wasser nach 5 Minuten fest wurde. Zerrieben, abfiltriert, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, ergab sich durch Titration mit Jodlösung ein Endiolgehalt von 53 %.
Bei unseren Versuchen dauerte es eine Stunde und mehr, selbst bei Verwendung eines Vibromischers, bis die gelbe Masse sich verfestigte. Sie wurde dann ebenso behandelt wie oben erwähnt.

Bei einer Einwaage von 15,8 mg wurden 7,5 ml aethanolische Jodlösung (n/100) vorgelegt, 8 ml H_2O und Stärke zugesetzt und mit 1,0 ml n/100 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.
Verbrauch: 6,5 ml n/100 Jodlösung Endiolgehalt: 49,4 %

Nach 30 Minuten wurde eine weitere Titration vorgenommen:
Einwaage: 16,2 mg gelbes Festprodukt, Vorlage: 7,0 ml n/100 Jodlösung
Zugabe von 8 ml H_2O und Stärke, Rücktitration 1,05 ml n/100 $Na_2S_2O_3$
Verbrauch: 5,95 ml n/100 Jodlösung Endiolgehalt: 44 %

Läßt man nach der Eiszugabe die Lösung 4 Stunden stehen (Vibromischer!) und behandelt sie dann wie oben, so wurden folgende Werte ermittelt:

Einwaage: 26,3 mg gelbes Festprodukt, Vorlage: 10 ml n/100 Jodlösung
Zugabe von 9 ml H_2O und Stärke, Rücktitration: 2,25 ml n/100 $Na_2S_2O_3$
Verbrauch: 6,75 ml n/100 Jodlösung Endiolgehalt: 30,8 %

Die aethanolische Jodlösung wurde selbstverständlich vor den Titrationen mit einer n/100 Natriumthiosulfatlösung geprüft. Die angegebenen Werte sind bereits korrigiert.

K) Versuch der Reduktondarstellung aus der eingefrorenen Schmelze des Dibenzoylcarbinols.

Das Carbinol wurde im Glycerinbad geschmolzen und in Aceton/Trockeneis abgeschreckt. Vorlage einer eingestellten methanolischen Jodlösung unter N_2. Daraufhin Zugabe von Wasser und Stärke. Rücktitration mit n/100 $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Einwaage	Vorlage (korr.)	Rücktitr.	Verbrauch	Endiolgeh.
11,9 mg	5,9 ml	5,55 ml	0,35 ml	3,5 %
14,2 mg	2,0 ml	1,52 ml	0,48 ml	4,1 %

Ließ man das Carbinol 30 min im erhitzten Glycerinbad unter Stickstoff, so sank der Endiolgehalt:

19,2 mg	2,0 ml	1,91 ml	0,09 ml	0,56 %

L) Versuch der Reduktondarstellung durch Reduktion von 1,3-Diphenyltriketonhydrat mit Kaliumboranat.

Versuch 1.
134,38 mg Diphenyltriketonhydrat wurden in 4 ml Methanol gelöst und mit 28,5 mg (= 2 Äquivalente) KBH_4 in 0,5 ml n/10 Natronlauge unter Stickstoff versetzt. 1 ml Methanol wurde zum Nachspülen der KBH_4-Lösung verwendet. Nach 10 min wurde angesäuert mit 1 ml 1n H_2SO_4. Zugabe von weiteren 10 ml H_2O und 1 ml Methanol. Sofortige Titration mit n/100 Jodlösung.
Verbrauch: 2,79 ml Endiolgehalt: 2,5 %

Versuch 2.
133,69 mg Diphenyltriketonhydrat in 4 ml Methanol. Zugabe

von 15 mg KBH_4 (≈ 1 Äquivalent) in 0,5 ml n/10 NaOH. Weiterführung wie oben.
Verbrauch: 4,05 ml Endiolgehalt:3,8 %

Versuch 3.
134,94 mg Diphenyltriketonhydrat in 4 ml Methanol. Zugabe von 7,8 mg KBH_4 (= 1/2 Äquivalent + 10 %). Weiterführung wie oben.
Verbrauch: 6,94 ml Endiolgehalt: 6,4 %

Versuch 4.
Dazu wurden 135,74 mg Diphenyltriketonhydrat in einem Meßkolben in Methanol gelöst, mit 7,8 mg KBH_4 in 0,5 ml n/10 NaOH versetzt und auf 10 ml mit Methanol aufgefüllt. Nach 100 min wurde 1 ml abpipettiert, angesäuert, mit 7 ml Wasser und 2 ml Methanol versetzt und titriert.
Verbrauch: 0,47 ml n/100 Jodlösung, das entspricht 4,3 % Endiol. Säuert man erst nach 4 Stunden an, konnten nur noch 3,4 % Endiol festgestellt werden.
Ließ man einen Milliliter der Lösung angesäuert 2 Stunden stehen, so wurde kein Jod mehr aufgenommen. Dies steht im Einklang mit einem anderen Versuch dieser Arbeit, der gezeigt hatte, daß das Redukton in saurer Lösung nach wenigen Minuten wieder in das Dibenzoylcarbinol übergeht.
Aus Gründen der Vollständigkeit unternahmen wir einen weiteren Versuch. Der Ansatz wurde wieder in einem 10 ml Meßkolben vorgenommen. Zugabe von 1/2 Äquivalenten KBH_4. Durchführung wie Versuch 4. Den herauspipettierten Milliliter versetzten wir nur mit einem Tropfen 1n H_2SO_4. Dazu kamen 2 ml Methanol und 7 ml Citronensäure/NaH_2PO_4 Puffer vom p_H=5 nach Mc Ilvaine[46]. Es wurde sofort titriert.

Zeit vor dem Ansäuern	Verbrauch	Endiolatgehalt
25 min	1,42 ml	12,6 %
90 min	1,01 ml	9,2 %

M) Titrationen des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykols mit Jod.

Dazu wurden 144,9 mg des farblosen, im Hochvakuum getrockneten Reduktons unter nachgereinigtem Stickstoff in 10 ml Methanol gelöst, mit 90 ml Wasser verdünnt und mit n/20 Jodlösung titriert.
Verbrauch: 15,05 ml n/20 Jodlösung 81 % Reduktion.

Außerdem wurden 234,71 mg des Acetats XXIX in conc. Schwefelsäure unter N_2 gelöst, nach 0,5 h mit Eiswasser versetzt und mit n/10 Jodid/Jodat-Lösung unter Stärkezusatz titriert.

Innerhalb von 2 h wurden 11,1 ml n/10 Jodid/Jodat-Lösung verbraucht, d. s. 83,7 % Reduktion.

162,8 mg Reduktion wurden in 10 ml Methanol unter Stickstoff gelöst, mit 50 ml nahezu konzentrierter $NaHCO_3$-Lösung und Stärke versetzt und mit n/20 Jodlösung titriert. Es erfolgte sofortige Aufnahme von 21,81 ml; (Faktor 0,976) d. s. 102 %. Die weitere Jodaufnahme geschah langsamer (0,5 ml in 35 min, d. s. 2,3 %). Sie beruht wohl auf einer Oxydation des Triketons bzw. seiner Spaltprodukte. Diese Beobachtung läßt den um 2 % höheren Titrationswert verständlich erscheinen.

Nachgetragen muß noch werden, daß für diese, sowie für alle anderen unter Schutzgas ausgeführten Titrationen eine Schliffbürette (NS 14,5) Verwendung fand.

N) Versuch der Darstellung des α-(o-Methoxyphenyl)-ß-mesitoylacetylenglykoldimethylaethers.

4 g des 1-o-Methoxyphenyl-3-mesityl-2,3-diketopropanolacetats(1) wurden in Methanol gelöst, mit einem dreifachen Überschuß an Dimethylsulfat versetzt und durch langsames Zutropfen von methanolischer KOH umgesetzt. Darauf arbeiteten wir wie üblich auf: Kurzzeitiges Rühren, Methanol abziehen, mit Aether und

Wasser versetzen, die aetherische Schicht so oft mit 0,5 n Natronlauge schütteln, bis die Lauge kaum mehr gefärbt ist, 2mal mit Wasser schütteln, um die restliche Lauge zu entfernen, mit Na_2SO_4 trocknen, Aether abziehen und im Hochvakuum bei 100° noch vorhandene Spuren von Methoxybenzoesäure, Mesitylencarbonsäure und Wasser abdestillieren. Es hinterblieben 0,92 g eines gelben Öls, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.
Erst als wir es in Benzol lösten und an einer Kieselgelsäule chromatographierten (Laufmittel: Benzol) erhielten wir gelbe Kristalle von o-Methoxyphenylmesityltriketon.
Die alkalische Waschflüssigkeit wurde angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abziehen des Aethers hinterblieben 0,94 g einer fast farblosen Masse, die aus Mesitylencarbonsäure und o-Methoxybenzoesäure bestand. Die beiden Säuren konnten getrennt und rein dargestellt werden. Interessant ist weiterhin folgende Beobachtung: Aus der wässerig-alkalischen Phase der Reaktionslösung (nach der Aether/Wasserzugabe) fiel über Nacht eine gelbe Substanz aus, die wahrscheinlich mit dem von Barnes als Oxydationsprodukt des Reduktons erhaltenen 2-Methoxy-2',4',6'-trimethylbenzil (XXX) identisch ist. (Schmelzpunkt, Analyse).

O) IR-Spektren und Papierchromatogramme.

Als Aufnahmegerät für die Spektren fand ein Doppelstrahl-Spektralphotometer mit NaCl Prisma (Gerät Nr. 86, Schreibbreite 15 cm) der Firma E. Leitz G.m.b.H., Wetzlar, Verwendung. Je nach Molekulargewicht wurden 2,1 - 2,3 mg Substanz mit 1 g KBr verrieben und als Preßling aufgenommen.
Sollte dem OH-Gebiet besondere Beachtung geschenkt werden, wurden Spektren in Nujol angefertigt. Dabei verrieben wir 17 - 20 mg Substanz in einem Tropfen Öl und stellten davon einen Film zwischen KBr-Fenstern her.

Es war selbstverständlich, daß bei Anfertigung aller Papierchromatogramme Vergleichssubstanzen - soweit dies möglich war -

mitaufgenommen wurden. Das Aufbringen der stationären Phase geschah auf die übliche Weise. Nachdem das Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2043 b) einmal durch die acetonische Dimethylformamidlösung (1:1) durchgezogen worden war, wurde es zwischen Filtrierpapieren abgepreßt. Über die Reproduzierbarkeit der R_f-Werte gilt das auf Seite 8 Gesagte.

P) UV-Spektren.

Sie wurden mit dem Zeiß-Universal-Spektrophotometer M 4 Q II aufgenommen. Schichtdicke jeweils 1 cm. Für das Spektrum des 1,3 Diphenyl-2,3-diketopropanols(1) mußte das Polymerisat vor der Lösung geschmolzen werden.
Die Berechnung der log ε Werte geschah mit dem Rechenschieber. Die Verwendung von angeklebten Papierzungen nach G. Ludwig[38] ist unserer Meinung nach nicht notwendig.
Die Umformung des Lambert-Beerschen Gesetzes $I = I_0 \, e^{-k'd}$ ergibt folgende Formel $\log \varepsilon = \log E - \log (c \cdot d)$, wobei die Extinktion $E = \log I_0/I$ am Gerät abgelesen werden kann; der Wert $-\log (c \cdot d)$ ist eine additive Konstante. Um nun das Aufsuchen jedes einzelnen log E Wertes in der Tabelle und seine Summation mit dem $-\log (c \cdot d)$ zu vermeiden, wurde der Rechenschieber verwendet.
Der $-\log (c \cdot d)$ Wert ist in der Praxis der UV Spektroskopie immer eine positive Konstante, da das Produkt $c \cdot d$ kleiner 1 Mol cm/l ist. Auf seine Kommastellen in der logarithmischen Skala wird der Wert 1 der Rechenschieberzunge eingestellt.

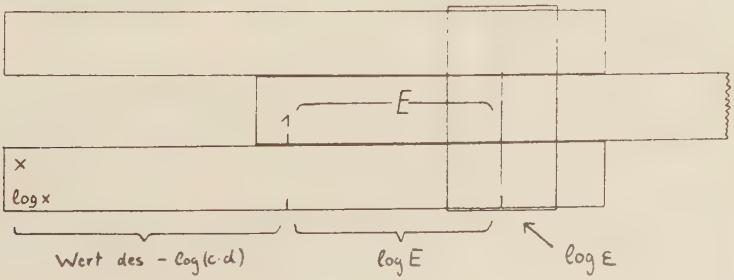


Abb. 19

Da nun der Rechenschieber linear logarithmisch geteilt ist, entspricht jeder Strecke E der Zunge der Wert des log E auf der logarithmischen Skala. Durch den Reiter läßt sich somit der log ε in seinen Kommastellen ablesen. Er braucht nur auf den jeweiligen Wert E eingestellt zu werden. Größere E-Werte als der Zungenstrecke bis zum Rechenschieberende entsprechen, werden mittels Durchschiebens dieser Zunge errechnet. Der Zungenwert 10 wird dabei auf die Kommastellen des -log (c·d) eingestellt. Mit dem Reiter lassen sich dann auf gleiche Weise die größeren E-Werte einstellen. Die Stelle vor dem Komma kann durch Überschlagen leicht berechnet werden.

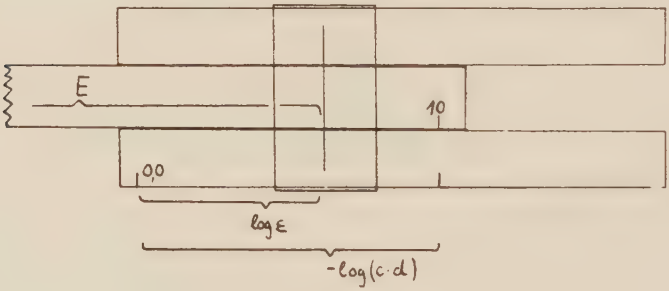


Abb. 20

Beispiel: $c = 15{,}8 \times 10^{-5}$ Mol/l; log c = 1,19866-5 d = 1 cm

log ε = log E -log c
log ε = log E + 3,80134

Der Wert 1 der Zunge wird mit Hilfe des Reiters auf 0,801 eingestellt. Eine Extinktion von z.B. 1,42 ergibt somit die Kommastellen 954 für den log ε.
Nach den Gesetzen des logarithmischen Rechnens liegt der Logarithmus einer Zahl zwischen 1,0 und 10,0 zwischen 0 und 1 Es ergibt sich somit der log ε zu 3,954; eine Extinktion von 0,42 ergäbe log ε = 2,954.
Bei E-Werten mit Ziffernfolgen größer 1579 muß die Zunge durchgeschoben werden. Zungeneinstellung 10 über 0,801.

Extinktion von 0,342 ergibt log ε = ,335. Logarithmen von 0,1 bis 1,0 zwischen -1 und 0, also log ε = 3,335.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Genauigkeit der mit dem Rechenschieber ermittelten log ε Werte zum Zeichnen der Kurven vollkommen ausreicht.

Literaturverzeichnis.

1) I.SALKIND, V. TETERIN J.prakt.Chem.(2) 133, 195 (1932)
2) L.E.BIGELOW, H.G.RULE, W.A.P.BLACK J.chem.Soc.(London) 1935, 83
3) A.H.BLATT, W.L.HAWKINS J.Am.chem.Soc. 58, 81 (1936)
4) R.de NEUFVILLE, H.v.PECHMANN Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 3377 (1890)
5) P.KARRER, I.KEBRLE, R.M.THAKKAR Helv.chim.Acta 33, 1711 (1950)
6) H.v.EULER, H.HASSELQUIST, O.CEDER Liebigs Ann.chem. 581, 198 (1953)
7) H.BÖHME, H.SCHNEIDER Chem.Ber. 91, 1100 (1958)
8) E.CIGANEK Diplomarbeit Erlangen 1956
9) E.M.MÜLLER Diplomarbeit Erlangen 1959
10) L.REICHEL, H.W.DÖRING C. 129, 3865 (1958)
11) R.P.BARNES, V.J.TULANE J.Am.chem.Soc. 62, 894 (1940)
12) A.SCHÖNBERG, R.MOUBASHER, A.MOSTAPHA J.chem.Soc.(London) 1941, 348
13) H.v.EULER, B.EISTERT Chemie u. Biochemie der Reduktone und Reduktonate, F.Enke Verlag, Stuttgart 1957,S.113/114
14) E.WEITZ, A.SCHEFFER Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2338 (1921)
15) E.P.KOHLER, R.P.BARNES J.Am.chem.Soc. 56, 211 (1934)
16) H.JÖRLANDER Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 416 (1917)
17) H.MOUREU Ann.Chimie(10) 14, 364 (1930)
18) B.WEHLING Dissertation Erlangen 1960
19) A.MAGNANI, S.M.MC ELVAIN Org.Synthesis 20, 32
20) L.A.BIGELOW, R.S.HANSLICK Org.Synthesis 13, 38 (1933) Coll.Vol.II 244
21) L.GATTERMANN, Th.WIELAND Die Praxis d.Organischen Chemikers 37.Aufl. S.235
22) O.FISCHER, M.BUSCH Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 2680 (1891) Variante: A.ROBERTSON, R.ROBINSON J.chem.Soc.(London) 1927, 244 Anmerk.
23) A.H.BLATT J.Wash.Acad.Sci. 28, 1 (1938); C 1938,II 2587
24) G.BARGELLINI, E.MARTEGIANI C 1911, IIb 1026

25) H.MEERWEIN, I.WEBER Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 1266 (1925)
26) R.KUHN, H.FISCHER Chem.Ber. 93, 2285 (1960)
27) G.SCHEIBE Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2617 (1926)
H.MOHLER, J.POLYA Helv.chim.Acta 19, 283 und 1222 (1936)
28) H.MOHLER Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung
Verlag G.Fischer, Jena 1943
29) E.CSENDES, F.WEYGAND Chem.Ber. 85, 45 (1952)
30) G.HESSE, H.STAHL Chem.Ber. 89, 2414 (1956)
31) P.KARRER, I.KEBRLE, U.ALBERS -SCHÖNBERG Helv.chim.Acta
34, 1014 (1951)
32) P.KARRER, I.KEBRLE, U.ALBERS-SCHÖNBERG Helv.chim.Acta
35, 1498 (1952)
33) R.P.BARNES, L.S.GREEN J.Am.chem.Soc. 60, 1549 (1938)
34) R.P.BARNES, W.M.LUCAS J.Am.chem.Soc. 64, 2260 (1942)
35) R.P.BARNES, H.DELANEY J.Am.chem.Soc. 65, 2155 (1943)
36) B.I.F.HUDSON, E.WALTON J.chem.Soc.(London) 1946, 85
37) R.P.BARNES Org.Synthesis Voll. 21, 77
38) G.LUDWIG Angew.Chem. 73, 271 (1961)
39) L.I.BELLAMY Ultrarotspektrum und chemische Konstitution
Verlag Dr.D.Steinkopff, Darmstadt 1955
40) L.I.BELLAMY The Infra-Red Spectra of Complex Molecules
2.Aufl. Methuen & Co LTD, London
41) R.N.JONES, P.HUMPHRIES, K.DOBRINER J.Am.chem.Soc.
72, 956 (1950)
42) R.N.JONES, P.HUMPHRIES, F.HERLING, K.DOBRINER
J.Am.chem.Soc. 74, 2820 (1952)
43) R.P.BARNES, G.E.PINKNEY J.Am.chem.Soc. 75, 479 (1953)
44) H.FRÖLICH Dissertation Erlangen 1960
45) R.N.JONES, P.HUMPHRIES, E.PACKARD, K.DOBRINER
J.Am.chem.Soc. 72, 86 (1950)
46) I.D'ANS, E.LAX Taschenbuch für Chemiker und Physiker
2. Auflage, S. 1592

Lebenslauf.

Am 15. September 1933 wurde ich, Ernst Moritz Müller, als Sohn des Kaufmanns Paul Müller und seiner Ehefrau Anna, geb. Dauer, in Nürnberg geboren. In meiner Heimatstadt besuchte ich von 1940 bis 1943 die Volksschule. Als sich die Luftangriffe auf Nürnberg immer mehr häuften, evakuierte mich meine Mutter nach Coburg, wo ich 1944 in die Oberrealschule übertrat. 1946 holten mich meine Eltern, nach der Rückkehr meines Vaters aus der Kriegsgefangenschaft, zu sich nach Eschenbach, einem kleinen Dorf in Mittelfranken. Die Oberrealschule besuchte ich in der nahen Kreisstadt Hersbruck, bis wir 1952 wieder nach Nürnberg zogen.
An der Oberrealschule a.d. Löbleinstraße zu Nürnberg legte ich dann im Juli 1953 meine Reifeprüfung ab. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen, wo ich am 20. November 1956 mein Vordiplom und am 20. November 1958 mein mündliches Diplomexamen bestand. Nach der Ausführung meiner Diplomarbeit "Zur Kenntnis der 1,3-Diphenyldiketopropanole" bei Prof. Dr. G. HESSE in Erlangen erhielt ich mein Diplom Chemiker Zeugnis am 1. Dezember 1959.